

# Исследование процесса карбонизации и окисления пористого кремния методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопии

© А.В. Васин, П.Н. Охолин, И.Н. Веровский, А.Н. Назаров, В.С. Лысенко, К.И. Холостов\*<sup>¶</sup>, В.П. Бондаренко\*, Y. Ishikawa<sup>†</sup>

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

\* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Белоруссия

<sup>†</sup> Japan Fine Ceramics Center, 456-8587 Nagoya, Japan

(Получена 5 августа 2010 г. Принята к печати 25 августа 2010 г.)

Слои пористого кремния были получены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния с удельным сопротивлением  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии поглощения в инфракрасном диапазоне исследованы процессы взаимодействия пористого кремния с неразбавленным ацетиленом при низкой температуре и окисления карбонизированного пористого кремния парами воды. Установлено, что уже при температуре  $550^\circ\text{C}$  на поверхности пор образуются кремний-углеродные связи и формируется графитоподобный углеродный конденсат. Показано, что углеродный конденсат препятствует процессу окисления пористого кремния парами воды и способствует гашению белой фотолюминесценции в нанокompозитном слое окисленного карбонизированного пористого кремния.

## 1. Введение

Термическая обработка в углеводородной атмосфере (карбонизация) является одним из методов стабилизации функциональных свойств пористого кремния (ПК) [1–4]. В работе [5] было показано, что процесс карбонизации в атмосфере ацетилена может быть использован для обработки различных структурных типов пористого кремния, сформированных на монокристаллах кремния разного типа проводимости и удельного сопротивления.

Недавно было обнаружено [6], что окисление карбонизированного пористого кремния при определенных условиях может приводить к возникновению интенсивной белой фотолюминесценции. Позже было показано [7], что интенсивность и положение пика фотолюминесценции, т.е. цветовой оттенок белого излучения, зависят от условий подготовки образцов, в том числе условий карбонизации. Физические механизмы, обуславливающие светоизлучающие свойства окисленного карбонизированного пористого кремния ( $\text{пор-SiO}_2 : \text{C}$ ), пока не установлены, однако очевидно, что его люминесценция связана с инкорпорированным углеродом.

Обычно для обеспечения приемлемой однородности слоев по толщине и воспроизводимости по свойствам слои  $\text{пор-SiO}_2 : \text{C}$  получают на сильно легированных кремниевых подложках дырочного типа проводимости (удельное сопротивление порядка  $0.01\text{--}0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Непрозрачность сильно легированного кремния в ИК области не давала возможности использования для изучения образцов  $\text{пор-SiO}_2 : \text{C}$  такого эффективного метода

исследования структуры, как колебательная спектроскопия поглощения. В настоящей работе для обеспечения возможности измерений с помощью ИК-спектроскопии поглощения были изготовлены образцы окисленного карбонизированного пористого кремния на кремниевых подложках с умеренной степенью легирования.

## 2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния были сформированы на пластинах монокристаллического кремния дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  методом электрохимического травления в растворе  $\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1 : 1). Пористость образцов, измеренная гравиметрическим методом, составляла около 80%.

Карбонизация проводилась при атмосферном давлении в потоке неразбавленного ацетилена в кварцевой трубе диаметром 60 мм. Давление в трубе предварительно уменьшали до величины 1 Торр и на выходе имела систему, изолирующую рабочий объем от атмосферного кислорода. Время экспозиции образцов в потоке ацетилена составляло 20 и 40 мин при фиксированной температуре  $550^\circ\text{C}$ . В качестве спутников в процессе карбонизации использовались образцы кремниевых пластин с полированной поверхностью, но без пористого слоя. Непосредственно перед процессом карбонизации образцы пористого кремния и образцы-спутники помещались на несколько секунд в 5%-й водный раствор фтористоводородной кислоты для удаления пленки естественного окисла. После карбонизации образцы пористого кремния подвергались окислению в потоке влажного аргона при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

<sup>¶</sup> E-mail: kholostov@gmail.com

Обозначения образцов и процедура их подготовки

Номер образца	Наименование операций			
	1. Анодирование	2. Карбонизация (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 550°C)		3. Окисление (влажный аргон 800°C, 3 ч)
		20 мин	40 мин	
S1	+	–	–	–
S2	+	+	–	–
S3	+	–	+	–
S4	+	+	–	+
S5	+	–	+	+

В таблице приведены обозначения образцов и этапы их подготовки.

Исследования полученных образцов проводились методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с помощью спектрометра NR 1800 фирмы JASCO, а также спектроскопии поглощения в инфракрасном диапазоне (ИК) с помощью спектрометра 2000FT-IR фирмы Perkin Elmer.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КР образцов S2, S3, S4, S5. Все спектры КР в диапазоне 1000–1800 см<sup>-1</sup> характеризуются наличием двух широких полос с максимумами около 1340 и 1615 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют D- и G-полосам, характерным для разупорядоченных углеродных структур с графитоподобным ближним порядком. Отношение интенсивности D- и G-полос ( $I_D/I_G$ ), а также ширины данных полос зависят от размера графитоподобных углеродных кластеров и степени разупорядоченности межатомных связей [8–10]. Грубая оценка позволяет заключить, что размер графитоподобных кластеров составляет величину порядка 5–10 нм.

Измерения спектров КР проводились при фиксированных мощности лазера и диаметре лазерного пучка, поэтому можно полагать, что в первом приближении интенсивность сигнала КР пропорциональна количеству фазы графитоподобного углерода. Сравнивая спектры КР образцов S2 и S3, можно сделать вывод, что с увеличением времени карбонизации с 20 до 40 мин количество углеродного конденсата значительно возрастает (интенсивность сигнала КР возрастает в 2–3 раза) и при этом возрастает степень упорядоченности графитоподобной структуры и (или) увеличивается средний размер графитообразных нанокристаллитов (на фоне широких полос появляются узкие компоненты).

В [11] показано, что диссоциация молекул метана на чистой поверхности кремния имеет место при температуре 600–700°C и выше. Эти данные хорошо согласуются с тем, что в наших экспериментах на образцах-спутниках без пористого слоя углеродный конденсат не формировался. Это свидетельствует о том, что кинетика

взаимодействия молекул ацетилена с кремниевой поверхностью и друг с другом в пористом слое и на плоской поверхности существенно отличаются. Очевидно, что высокая активность поверхности в пористом кремнии способствует адсорбции и диссоциации ацетилена. Кроме того, можно предположить, что формирование углеродного конденсата в пористом слое облегчается за счет более частого столкновения молекул ацетилена с поверхностью и друг с другом, а также локального разогрева за счет выделения энергии конденсации. Локальному разогреву пор способствует низкая теплопроводность пористого материала. В [12] было показано, что теплопроводность слоя пористого кремния, например, со степенью пористости 80%, на 3 порядка меньше теплопроводности монокристаллического кремния. Очевидно, что выделение теплоты конденсации в пористом слое при условии затрудненного теплоотвода приводит к тому, что реальная температура в пористом слое может быть значительно выше температуры окружающей атмосферы и подложки, способствуя диссоциации ацетилена и упорядочению графитоподобных кластеров/нанокристаллитов.

Окисление в парах воды при 800°C приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигнала КР угле-

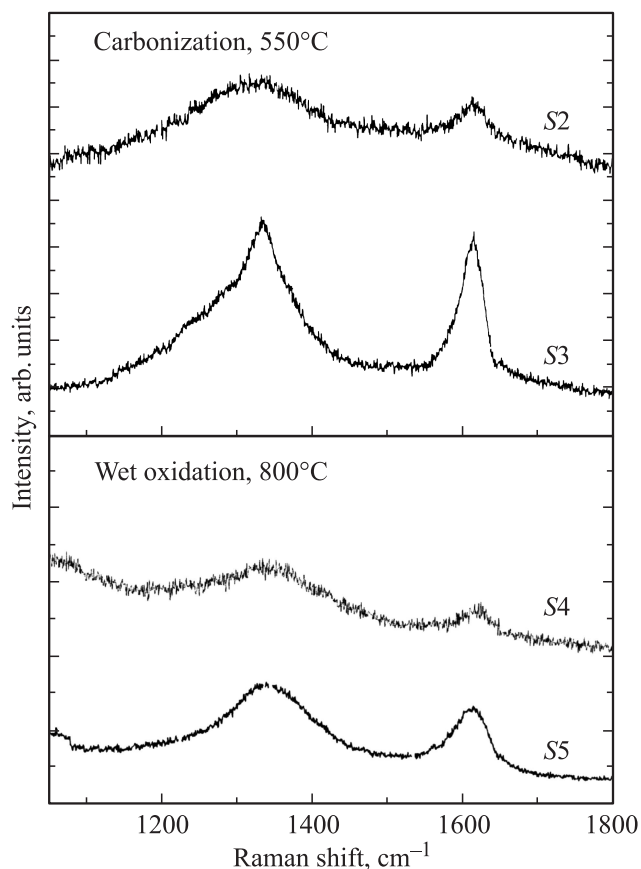
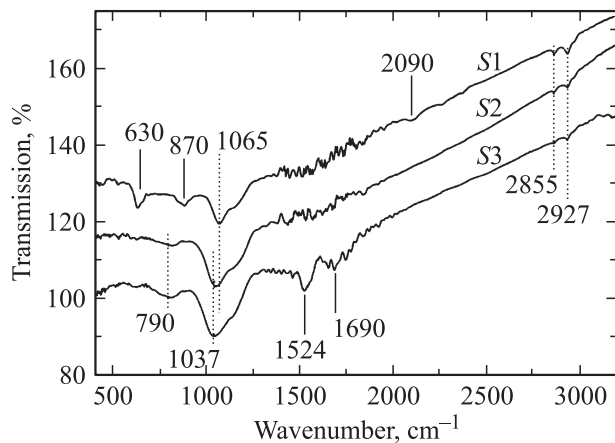


Рис. 1. Спектры КР для образцов карбонизированного пористого кремния до (образцы S2 и S3) и после окисления во влажном аргоне (образцы S4 и S5).



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания исходного слоя пористого кремния (*S1*) и слоев пористого кремния после 20 и 40 мин карбонизации (*S2* и *S3* соответственно).

рода (спектры образцов *S4*, *S5*), что свидетельствует о частичном окислении углеродного конденсата и (или) его растворении в оксиде кремния. Ранее было показано [13], что при данной температуре углерод легко диффундирует в оксиде кремния, что способствует диссоциации углеродных кластеров. Кроме уменьшения интегральной интенсивности полосы КР в спектре образца *S5* исчезают узкие компоненты *D*- и *G*-полос. Это говорит о том, что при термообработке окисляются и диссоциируют в основном крупные графитоподобные нанокристаллиты.

На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания в диапазоне  $400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  для свежеприготовленных образцов пористого кремния (*S1*) и образцов пористого кремния после термообработки в ацетилене в течение 20 (*S2*) и 40 мин (*S3*). Спектры образца *S1* содержат характерные полосы поглощения при 620, 870, 1000–1200, 2100 и 2800–3000  $\text{см}^{-1}$ . Сильный дискретный фон поглощения в диапазоне  $1400\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  связан с оптическим поглощением атмосферной и адсорбированной в пористом слое влаги. Полосы поглощения при 2100 и 2800–3000  $\text{см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями растяжения связей Si–H и C–H соответственно. Углерод–водородные связи можно приписать остаточным молекулам спирта и (или) другим углеводородным радикалам, адсорбированным на поверхности пор.

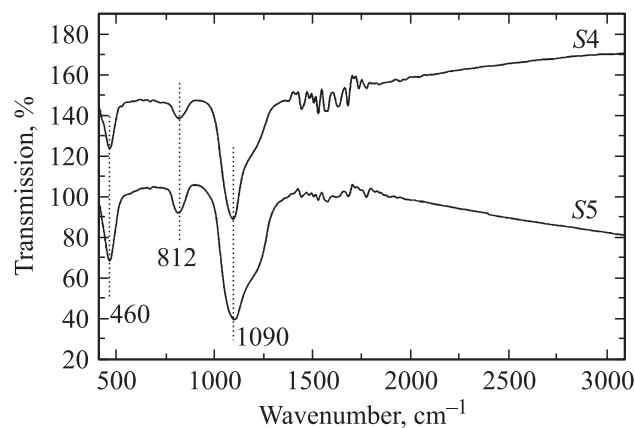
После карбонизации полоса  $2100\text{ см}^{-1}$  полностью исчезает, а полоса C–H значительно ослабевает. Так как данные КР однозначно свидетельствуют об увеличении количества углеродного конденсата в пористом слое с увеличением времени карбонизации, можно заключить, что углеродный конденсат формируется в „негидрогенизированном“ виде, т. е. без C–H-связей.

Полоса поглощения около  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  в спектре исходного образца *S1* обусловлена антисимметричными валентными колебаниями структурных мостов Si–O–Si и свидетельствует о наличии слоя оксида кремния на по-

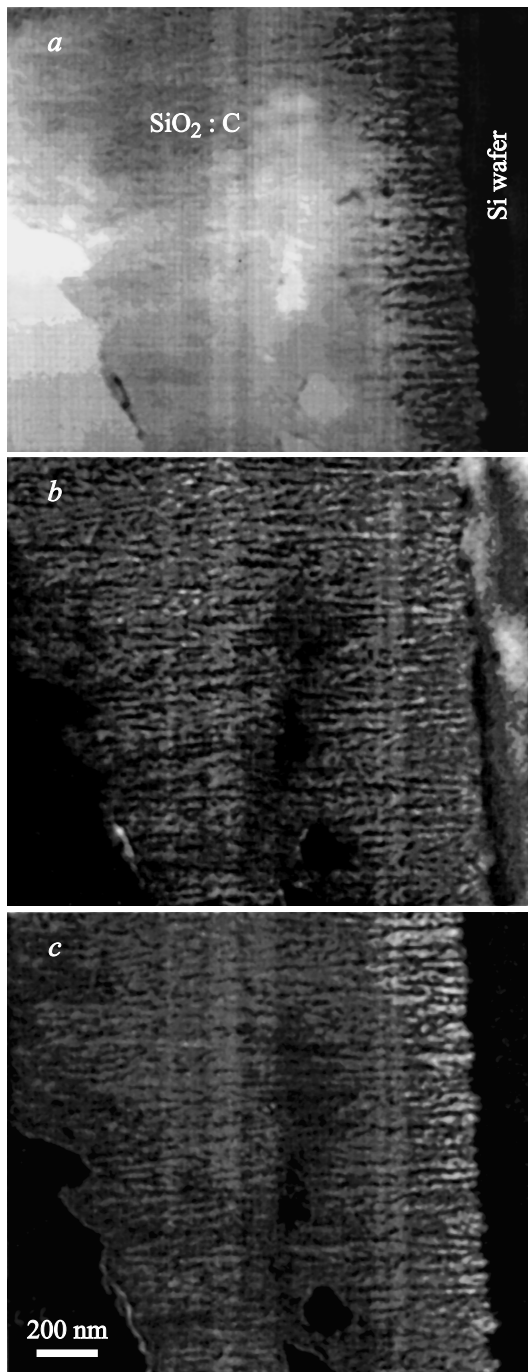
верхности пор. Типичные ИК-спектры оксида кремния, например полученного термическим окислением поверхности монокристаллического кремния, кроме основной полосы поглощения при  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , содержат две характерные полосы при 457 и 810  $\text{см}^{-1}$ , которые отвечают деформационным колебаниям и симметричным валентным колебаниям структурных мостов Si–O–Si соответственно [14]. В спектре образца *S1* мы также наблюдаем две дополнительные полосы при 630 и 870  $\text{см}^{-1}$ , однако они, скорее всего, связаны с деформационными колебательными модами кремний–водородных связей в структурной конфигурации типа  $\text{Si}_3\text{Si-H}$  и  $\text{O}_x\text{Si-H}$  соответственно [15–17]. После термообработки в ацетилене полосы поглощения при 630 и 870  $\text{см}^{-1}$ , как и полоса при  $2100\text{ см}^{-1}$ , пропадают, что подтверждает общую кремний–водородную природу этих полос поглощения.

Максимум основной полосы поглощения с увеличением времени процесса карбонизации сдвигается в низкочастотную сторону с 1065 до 1037  $\text{см}^{-1}$ , а сама полоса уширяется. Это свидетельствует о том, что имеет место нарушение стехиометрии и разупорядочение приповерхностного слоя оксида кремния, которое происходит за счет взаимодействия с углеродом. Кроме того, появляется широкая полоса с максимумом интенсивности около 790  $\text{см}^{-1}$ , которую можно приписать колебаниям растяжения связей Si–C. После карбонизации в течение 40 мин в ИК-спектре образца *S3* на фоне поглощения парами воды возникают полосы поглощения при 1524 и 1690  $\text{см}^{-1}$ , связанные, скорее всего, с валентными колебаниями C=C и C=O.

Как показано на рис. 3, после окисления карбонизированного ПК интегральная интенсивность основной полосы поглощения  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  возрастает в несколько раз, а максимум поглощения сдвигается в высокочастотную сторону до 1090  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, появляются две полосы поглощения при 460 и 810  $\text{см}^{-1}$ , которые в данном случае можно однозначно приписать деформационным и валентным симметричным колебательным модам в оксиде кремния.



**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания образцов *S4* и *S5*.



**Рис. 4.** Сканирующая электронная микроскопия на просвет. Типичные изображения поперечного сечения слоя ПК– $\text{SiO}_2 : \text{C}$ , полученные в режиме регистрации упругорассеянных электронов (*a*) и электронов, не упругорассеянных атомами кремния (*b*) и углерода (*c*).

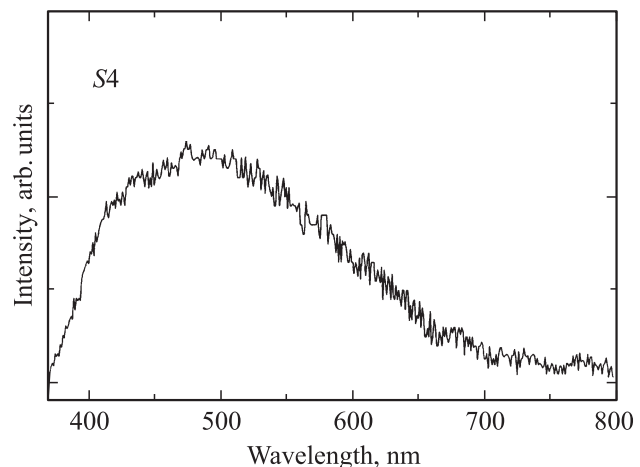
На наш взгляд, важно отметить, что ширина основной полосы поглощения при  $1090 \text{ см}^{-1}$  и относительная интенсивность высокочастотного плеча при  $1200 \text{ см}^{-1}$  в образце *S5* заметно больше, чем в образце *S4*, т.е. структура матрицы оксида кремния в образце с большим содержанием углерода более разупорядочена. Это

свидетельствует о том, что графитоподобный углеродный конденсат, образующийся на стенках пор, снижает эффективность окисления пористого кремния.

После окисления признаков поглощения, связанного с кремний–углеродными связями, не наблюдается. Хотя вполне возможно, что соответствующая широкая и относительно слабая полоса поглощения маскируется сильным поглощением матрицы оксида кремния.

На рис. 4 представлены типичные изображения поперечного сечения слоя пор- $\text{SiO}_2 : \text{C}$ , полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии на просвет. Дифракция электронов показывает широкое гало, соответствующее аморфной структуре. В режиме регистрации упругорассеянных электронов видно (рис. 4, *a*), что после окисления кремниевого скелета материал сохраняет дендритообразную пористую морфологию исходного пористого кремния. Измерения в режиме фильтрации электронов, неупругорассеянных при возбуждении глубоких уровней атомов кремния (рис. 4, *b*) и углерода (рис. 4, *c*), показывают, что распределение углерода достаточно однородно по толщине слоя вплоть до подложки и пространственное распределение углерода является „негативом“ распределения кремния. Последнее означает, что материал представляет собой наноструктурированный композит пор- $\text{SiO}_2 : \text{C}$ , состоящий из пористой матрицы оксида кремния с углеродными включениями.

В образце *S4* наблюдалась белая фотолуминесценция (рис. 5). Увеличение времени карбонизации до 40 мин приводило к полному гашению фотолуминесценции (образец *S5*). Таким образом, можно сделать вывод, что избыток графитоподобного конденсата в пористом слое после процесса карбонизации неблагоприятно сказывается на светоизлучающих свойствах полученной структуры. Это может быть связано с уменьшением эффективности излучательной рекомбинации (увеличение концентрации центров безызлучательной рекомбинации) и (или) с сильным поглощением излучения графитоподобным углеродом.



**Рис. 5.** Спектр фотолуминесценции образца *S4*.

#### 4. Заключение

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии поглощения в инфракрасном диапазоне исследованы процессы формирования карбонизированного пористого кремния, а также карбонизированного пористого оксида кремния на подложках с умеренной степенью легирования при термической обработке в потоке ацетилена при температуре 550°C. Установлено, что основным следствием взаимодействия пористого кремния с неразбавленным ацетиленом в результате термической обработки в потоке ацетилена при температуре 550°C являются: 1) формирование в порах углеродного негидрогенизированного графитоподобного конденсата и 2) образование на стенках пор переходного слоя, содержащего кремний–углеродные связи. Показано, что графитоподобный конденсат на стенках пор снижает эффективность последующего окисления карбонизированного пористого кремния и способствует гашению его фотолюминесценции.

Работа выполнена в рамках совместного международного научно-исследовательского проекта Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект Ф29.1/024) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Т09К-072).

Авторы благодарят проф. S. Muto (Nagoya University, Japan) за предоставление возможности измерений на электронном микроскопе и полезные консультации.

#### Список литературы

- [1] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, M. Nishijima. Chem. Phys. Lett., **130**, 170 (1986).
- [2] M. Nishijima, J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi. Surf. Sci., **192**, 383 (1987).
- [3] G. Dufour, f. Rochet, F.C. Stedile, C. Poncey, M. de Crescenzi, R. Gunbells, M. Froment. Phys. Rev., B, **56**, 4266 (1997).
- [4] J. Salonen, E. Laine, L. Niinisto. J. Appl. Phys., **91**, 456 (2002).
- [5] J. Salonen, M. Bjorkqvist, E. Laine, L. Niinisto. Appl. Surf. Sci., **225**, 389 (2004).
- [6] A.V. Vasin, Yu. Ishikawa, M. Shibata, J. Salonen, V.-P. Lehto. J. J. Appl. Phys., **46**, L465 (2007).
- [7] Yu. Ishikawa, A.V. Vasin, J. Salonen, S. Muto, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, N. Shibata, V.-P. Lehto. J. Appl. Phys., **104**, 083 522 (2008).
- [8] H. Tsay, D.B. Bogy. J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 3287 (1987).
- [9] D.S. Knight, W.B. White. J. Matter. Res., **4**, 385 (1989).
- [10] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev. B, **61**, 14 095 (2000).
- [11] F. Matsui, H.V. Yeom, I. Matsuda, T. Ohta. Phys. Rev. B, **62**, 5036 (2000).
- [12] А.Н. Образцов, X. Окуши, X. Ватанабе, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **31**, 629 (1998).
- [13] I. Mizushima, E. Kamiya, N. Arai, M. Sonoda, M. Yoshiki, Sh. Takagi, M. Wakamiya, Sh. Kambayashi, Yu. Mikata, S. Mori, M. Kashivagi. Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 1465 (1997).
- [14] C.T. Kirk. Phys. B: Condens. Matter., **38**, 1255 (1988).

- [15] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J.C. Campbell. Appl. Phys. Lett., **59**, 2814 (1991).
- [16] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, S. Matsui. Appl. Phys. Lett., **61**, 940 (1992).
- [17] A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio, T.E. Smith. J. Electrochem. Soc., **128**, 1545 (1981).

Редактор Л.В. Беляков

#### Investigation of the process of carbonization and oxidation of porous silicon by Raman and infrared spectroscopy

A. Vasin, P. Okholin, I. Verovsky, A. Nazarov, V. Lysenko, K. Kholostov\*, V. Bondarenko\*, Y. Ishikawa†

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Science of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

\* Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus

† Japan Fine Ceramics Center, 456-8587, Nagoya, Japan

**Abstract** Porous silicon layers were formed by electrochemical etching of monocrystalline silicon wafers with resistivity of 10 Ohm·cm in ethanol–aqueous solution of hydrofluoric acid. Raman scattering spectroscopy and infrared absorption spectroscopy were used to investigate the interaction of undiluted acetylene with porous silicon at low temperature and oxidation of carbonized porous silicon by water vapor. It was found that condensation of graphite–like carbon in the pores and formation of silicon–carbon bonds take place at temperature as low as 550°C. It was shown that condensed carbon hampers the oxidation of porous silicon and deteriorates white-light emission properties of oxidized carbonized porous silicon nanocomposite.