

УДК 539.2

Трегулов В.В.

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры пленки пористого кремния, сформированной методом электрохимического травления на поверхности текстурированной кремниевой монокристаллической подложки. Установлено, что обработка пленки пористого кремния в водном растворе HF способствует формированию развитой поверхности. Исследуемая пленка состоит из слоев, различающихся размерами кремниевых кристаллитов и химическим составом.

Ключевые слова: пористый кремний, поверхность, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

V. Tregulov

S.A. Esenin Ryazan state University (Ryazan, Russia)

FEATURES OF THE STRUCTURE OF POROUS SILICON FILMS WITH DEVELOPED SURFACE

Abstract. The research results of the structure of the porous silicon film, formed by electrochemical etching method on the textured surface of the monocrystalline silicon substrate are presented. It has been established that, treatment of the porous silicon film in an aqueous solution of HF, promotes formation of developed surface. The investigated film consists of layers with different silicon crystallite size and chemical composition.

Key words: porous silicon, surface, The Raman scattering of light, photoluminescence.

В настоящее время пористый кремний (por-Si) является перспективным материалом современной электроники. В ряде случаев желательно иметь пленки por-Si с развитой поверхностью (поверхность с большой удельной площадью). В частности, это важно при изготовлении химических датчиков и фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

Целью данной работы являлось исследование структуры пленки por-Si, изготовленной электрохимическим способом с последующим химическим травлением в водном растворе HF для формирования развитой поверхности.

Исследования проводились методами оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ).

В качестве подложки для роста пленки por-Si использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа проводимости с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 1 Ом·см. Подложки имели текстурированную поверхность, которая формировалась травлением в водном растворе КОН при температуре 90°C в течение 10 минут.

Пленки por-Si выращивались методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме в электролите, состоящем из концентрированных HF и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (соотношение компонентов 1:1), при плотности тока 18 мА/см² в течение 60 минут. В ходе роста пленки por-Si поверхность кремниевой пластины освещалась галогенной лампой.

Затем проводилось химическое травление образцов в водном растворе HF (20 %) в течение 30 секунд для удаления с поверхности рыхлого аморфизированного слоя. В заключение образцы промывались в дистиллированной воде для удаления HF и высушивались на воздухе.

На рис. 1 представлены изображения типичного фрагмента поверхности пленки por-Si , полученные с помощью оптического микроскопа «Olympus BH2-UMA» при разных увеличениях. Из представленных изображений видно, что электрохимическое травление с последующей обработкой в водном растворе HF приводит к формированию пленки por-Si с развитой поверхностью (рис.1).

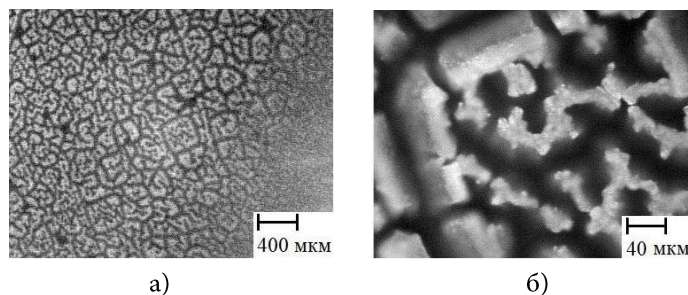


Рис. 1. Изображение типичного фрагмента поверхности пленки por-Si при разных увеличениях.

Толщина пленки por-Si измерялась с помощью микроскопа на поперечном сколе образца и составила 60 ± 7 мкм в разных областях. Столь значительный разброс объясняется неоднородным рельефом текстурированной подложки, в результате чего на разных участках ее поверхности условия формирования пленки por-Si отличаются.

Возбуждение КРС и ФЛ производилось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм. Регистрация спектров КРС и ФЛ производилась спектрометром «U-1000 (Jobin Ivon)», оборудованным микрофотометрической приставкой, что позволило производить измерения при диаметре лазерного пятна 4 мкм на поверхности поперечного скола образца. Измерения проводились в двух точках поперечного скола пленки por-Si , расстояние между которыми составляло 20 мкм. Точка «1» находилась в поперечном сечении поверхностного слоя пленки por-Si , имеющего развитую поверхность. Точка «2» – в поперечном сечении внутреннего слоя пленки por-Si . Спектры КРС внутреннего и поверхностного слоев пленки por-Si , измеренные в диапазоне частот 400 – 600 см^{-1} , представлены на рис. 2.

Наибольшую интенсивность имеет линия КРС первого порядка por-Si , находящаяся вблизи частоты 520 см^{-1} (рис. 2). Она обусловлена рассеянием света на LO-фононах и определяется химической связью между атомами кремния [1].

Спектральная полоса в области 480 см^{-1} характерна для фазы аморфного кремния, она определяется формированием связей Si-O-SiR или Si-SiR , где R-радикалы H_n , OH [1].

Для определения размеров кремниевых кристаллитов в слоях исследуемой пленки por-Si проводилось моделирование спектральной линии КРС первого порядка вблизи частоты 520 см^{-1} по методике, описанной в [2]. Результаты моделирования показаны на рис. 2 пунктирной линией. Расхождение между экспериментальной кривой и результатом моделирования для внутреннего слоя por-Si в области нижних частот объясняется наложением линии 480 см^{-1} . В результате моделирования установлено, что для поверхностного слоя por-Si средний диаметр кремниевых кристаллитов составляет 5,5 нм, для внутреннего слоя – 2,8 нм.

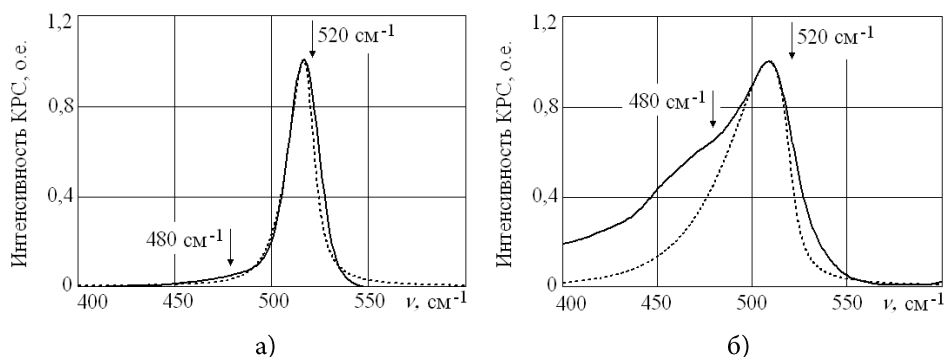


Рис. 2. Спектры КРС в точках «1» (а) и «2» (б) поперечного скола пленки por-Si (сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная – результат моделирования)

Спектры ФЛ, измеренные в точках «1» и «2» поперечного сечения пленки por-Si, представлены на рис. 3.

Интенсивность ФЛ в точке «1» выше, чем в точке (2) внутреннего слоя. Длина волны, соответствующая максимуму интенсивности фотолюминесценции ($\lambda_{\max}$) для внутреннего слоя составляет 710,7 нм, для поверхностного слоя $\lambda_{\max} = 679,2$ нм (рис. 3).

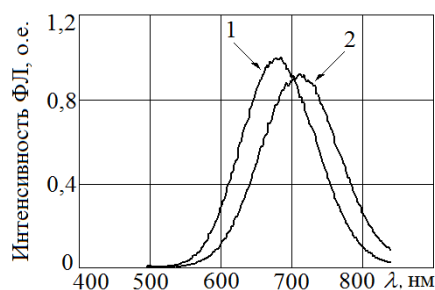


Рис. 3. Спектры ФЛ в точках «1» и «2» поперечного скола пленки por-Si.

Согласно современным представлениям, por-Si представляет собой матрицу кремниевых кристаллитов, пространство между которыми (поры) заполнено окислами кремния SiO_2 , SiO и другими продуктами реакции электрохимического травления [3]. Поверхностный слой пленки por-Si обладает хаотической рыхлой структурой и содержит наиболее мелкие кремниевые кристаллиты, определяющие интенсивную ФЛ в видимой области

спектра. Под ним расположен слой, образованный более крупными кристаллитами, обладающий более низкой интенсивностью ФЛ [4, 5]. Кремниевые кристаллиты поверхностного слоя пленки por-Si формируются как за счет электрохимического окисления материала монокристаллической подложки, так и в результате осаждения вторичных атомов кремния, возникающих при диспропорционировании ионов Si^{2+} [4]. Следовательно, поверхностный слой пленки por-Si непосредственно после электрохимического травления может содержать кремниевые кристаллиты различных размеров.

Химическое травление пленки por-Si в водном растворе HF приводит к удалению наиболее мелких кристаллитов из поверхностного слоя вместе с окислом кремния SiO_2 . Это объясняет более крупный размер кремниевых кристаллитов в поверхностном слое пленки por-Si (5,5 нм) по сравнению с внутренним слоем (2,8 нм). Отсутствие линии 480 см^{-1} на спектре КРС поверхностного слоя пленки por-Si (рис.2,а) также подтверждает удаление SiO_2 и ряда других продуктов электрохимического процесса в ходе травления образца в водном растворе HF. Согласно [6], HF более интенсивно взаимодействует с SiO_2 по сравнению с SiO. Таким образом, наблюдаемые на рис.1,а островки, составляющие развитую поверхность пленки por-Si, могут быть образованы преимущественно моноокисью кремния SiO и кремниевыми кристаллитами со средним диаметром 5,5 нм.

В настоящее время ФЛ por-Si в видимой области спектра большинство исследователей (например, [4], [5]) объясняют квантовым размерным эффектом, согласно которому снижение размера кремниевых кристаллитов приводит к сдвигу λ_{max} в коротковолновую область. В нашем случае такая корреляция не наблюдается. Согласно полученным результатам в ходе исследования спектров КРС и ФЛ, поверхностный слой пленки por-Si после химического травления в водном растворе HF содержит более крупные кремниевые кристаллиты, но имеет меньшее значение λ_{max} (рис. 3) по сравнению с внутренним слоем. Наблюдаемый коротковолновый сдвиг спектра ФЛ поверхностного слоя пленки por-Si может быть объяснен эффектом водородной пассивации кремниевых кристаллитов [5] при химическом травлении в водном растворе HF.

Таким образом, образованию развитой поверхности пленки por-Si способствует химическое травление в водном растворе HF . В результате поверхность пленки por-Si образована преимущественно островками монооксида кремния и более крупными кремниевыми кристаллитами, по сравнению с внутренним слоем. Внутренний слой образован более мелкими кремниевыми кристаллитами, которые разделены порами, заполненными продуктами электрохимического травления кремния.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Salcedo W.J., Fernandez F.R., Rubimc J.C. Influence of laser excitation on Raman and photoluminescence spectra and FTIR study of porous silicon layers // Brazilian Journal of Physics. 1999. Vol. 29. No. 4. P. 751–755.
2. Yang M., Huang D., Hao P. Study of the Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. No.1. P. 651–653.
3. Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н., Кашкаров В.М., Павленко М.Н., Домашевская Э.П. Влияние адсорбции паров воды на вольт-фарадные характеристики гетероструктур с пористым кремнием // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 83–89.
4. Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 6. С. 739–744.
5. Венгер Е.Ф., Горбач Т.Я., Кириллова С.И., Примаченко В.Е., Чернобай В.А. Изменение свойств системы пористый Si/Si при постепенном травлении слоя пористого Si // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 3. С. 349–354.
6. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин и др.; М.: КолосС, 2006. 480 с.