

# 自然氧化和电子辐照对多孔硅结构有序度的影响

官 浩 阎 锋 鲍希茂 杨海强 吴晓薇 洪建明

南京大学物理系和固体微结构实验室, 南京 210008

(1992 年 12 月 14 日收到; 1993 年 2 月 22 日收到修改稿)

多孔硅在空气中自然氧化形成 Si—O—Si 键, 引起晶格畸变, 导致有序度下降, 氧化层用 HF 去除, 有序度可恢复。大束流电子束辐照直接引起晶粒无序化, 其有序度不能在 HF 浸泡中恢复。

PACC: 6114F, 6180F, 7855, 8160C

微观结构是多孔硅研究的焦点之一。Gullis 和 Canham<sup>[1]</sup>曾用透射电子显微镜(TEM)观察了高孔度多孔硅的结构, 并指出, 多孔硅含有量子尺寸晶体结构——量子线。高分辨电镜(HREM)观察发现, 多孔硅由尺寸为数纳米的晶粒组成<sup>[2,3]</sup>。

在空气中, 多孔硅的荧光光谱有蓝移现象<sup>[4]</sup>, 表现了光谱的不稳定性。同样, 结构上也有相应的变化。Tsang 等人<sup>[5]</sup>用 Raman 谱测量观察到, 在 O<sub>2</sub> 中加热至 200℃ 或用紫外光照射, 多孔硅有序程度下降, 经 HF 浸泡后, 其有序度有一定的恢复。我们用电子衍射、红外吸收光谱和 HREM 等观测手段, 对多孔硅在室温下空气中存放, 电子束辐射等条件下结构的变化及其恢复过程进行了分析。

电阻率为 5Ωcm 的 P 型(100)硅片, 在 HF : 乙醇为 10 : 1 的溶液中作阳极处理, 电流密度 10mA/cm<sup>2</sup>, 得到的多孔硅荧光谱峰在 620nm。在稀释 HF 溶液中用大电流将多孔硅膜剥离直接用于观测, 多孔硅的衍衬像与已报道的相同<sup>[3]</sup>。

图 1 给出了电子衍射图(见图版 I)。其中图 1(a)是新制成样品的电子衍射图, 样品表现出一定的有序性而且基本上保持了原衬底的晶向。图 1(b)是样品在空气中保存了 20 天后的衍射图, 从弥散的图形来看, 多孔硅的有序度显著下降, 图 1(c)是在空气中存放 20 天后, 用 HF 浸泡 30 秒钟测得的电子衍射图, 可以看到 HF 浸泡使样品的有序度有了明显的恢复。

对同类样品作了红外光谱分析, 测量是在 PU9512 红外光谱仪上进行的。重点分析了硅—氢谱峰和硅—氧谱峰, 结果示于图 2。曲线(a)对应制成功后在空气中存放 30 分钟的多

\* 国家自然科学基金资助项目。

孔硅,可以观察到一组较强的吸收峰 2138、2112 和  $2088\text{cm}^{-1}$ ,它们分别对应于  $\text{Si}-\text{H}_3$ 、 $\text{Si}-\text{H}_2$  和  $\text{Si}-\text{H}$  的伸张模<sup>[6-8]</sup>. 而对应于硅—氧键的谱峰却是较弱的. 样品暴露于空气中 12 小时后, 出现了谱峰  $1079\text{cm}^{-1}$ (曲线(b)), 被指认为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  反对称伸张模<sup>[7,9]</sup>. 在空气中保存 8 天后(曲线(c)),  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  峰继续增大, 3 个月后该峰仍有增长(曲线(d)). 将空气中存放 14 天的样品在 HF 中浸泡 30 秒钟后,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的吸收峰大大减弱(曲线(e)). 曲线(a)、(e)上  $1700\text{cm}^{-1}$ 附近的一个吸收峰与  $\text{H}_2\text{O}$  有直接关系.

在空气中室温下存放, 硅—氢峰缓慢地下降, HF 浸泡, 硅—氢峰有所恢复, 但硅—氢峰与  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  峰之间在增减速度上没有对应关系, 这和引文[7]的结论一致, Canham 等人<sup>[10]</sup>二次离子质谱测到的氢总量随存放时间略有上升, 但上升速率明显低于氧上升的速率.

从红外吸收谱分析来看, 有以下几点值得重视: 其一, 多孔硅表面是被 H 钝化的<sup>[6]</sup>, 在空气中随着时间的增长, 硅—氢键峰缓慢下降, HF 浸泡后又有所恢复. 其二, 多孔硅在室温下空气中自然氧化, 与在  $\text{O}_2$  中加温(例如  $200^\circ\text{C}$ )或光照氧化过程是有差别的, 后者氧化的结果是  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  键取代了  $\text{Si}-\text{H}$  键<sup>[5,6]</sup>, 前者主要是形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键. 有报道<sup>[11]</sup>, 在  $208^\circ\text{C}$  以下, 主要过程不是由氧取代氢, 而是打开硅原子背后键(backbond), 直接与硅结合.

Tsang 等人<sup>[5]</sup> Raman 测量的一个重要结论是,  $\text{O}_2$  中  $200^\circ\text{C}$  下或光照引入的  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$  键, 引起了多孔硅表面数层硅原子的晶格畸变, 导致有序度下降. 我们的电子衍射和红外吸收谱分析表明, 自然氧化引入  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键, 同样也引起有序度下降. 在 HF 浸泡之后, 有序度可以明显恢复, 说明有序度的变化同样是由晶格畸变引起的.

为了对多孔硅的自然氧化导致的有序度下降及 HF 浸泡后的恢复作更深入的分析, 我们用 HREM 对多孔硅作了观察. 发光多孔硅薄膜剥离后在空气中存放 3 个月, 使自然氧化过程充分进行, 图 2 曲线(e)表明红外谱中硅—氧峰已增至很大, 图 3 是该样品上观察到的 HREM 照片(见图版 I). 样品中依然存在着许多有序区. 其尺寸一般为  $20\text{\AA}$  左右, 有序区中心原子排列比较整齐, 边缘上原子逐渐偏离排列方向, 直至无序. 该样品的电子衍射图与图 1(b)相似, 表现了明显的无序性. 将样品在 HF 中浸泡 30 秒, 又得到了类似图 1(c)的电子衍射图. 说明其有序度有所恢复. HREM 观察到的有序区, 在晶格恢复中起晶核作用. 晶核的存在, 是有序度恢复的重要条件, 如果晶核消失, 有序度就不能恢复. 一块样品每一次氧化

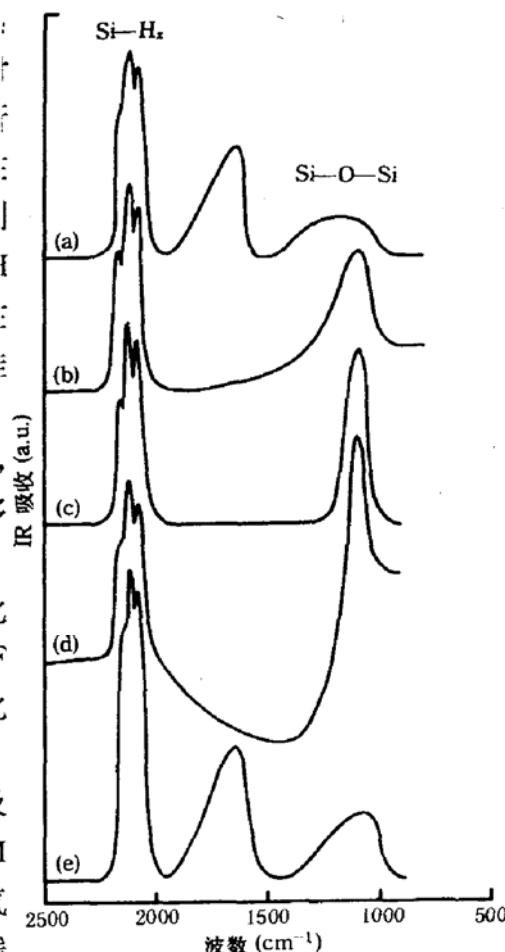


图 2 发光多孔硅在空气中自然氧化, 表面  $\text{Si}-\text{H}_3$  及  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键随时间的演变  
(a) 空气中存放 30 分钟, (b) 12 小时, (c)  
8 天, (d) 3 个月, (e) 空气中存放 14 天  
在 48%HF 中浸泡 30 秒

——HF 浸泡都要消耗晶核的硅原子,一般发光样品经 2—3 个循环,其有序性就不能再恢复。

为了更进一步分析这一过程,我们又在电子显微镜中直接作了多孔硅电子辐照实验,结果示于图 4(见图版 II)。样品辐照与观察是在 JEM-200CX 电镜上进行的。刚制成的样品表现了较强的有序性(图 4(a))。为了减弱常规观察下电子束对样品的辐照作用,我们选用了低束流强度,在 20kV 和 5PA/cm<sup>2</sup> 条件下,对样品进行 30 分钟定点辐照,然后原位观察衍射图形。看不到可觉察的变化,说明在这个条件下 TEM 观察对样品结构不带来明显影响。如果在同样的电压下将电流密度增加 4 倍,定点辐照 20 分钟,衍射图形开始弥散(图 4(b)),样品的有序度降低,但仍然保存了一定的有序度。将辐照时间再延长 20 分钟,如图 4(c)所示,衍射图基本上变成了弥散环,但是环上还有 4 段弥散的但衬度较强的线段,说明晶核还没有完全无序化,可是经 HF 浸泡,衍射图示于图 4(d),有序度却不能恢复,说明这种情况下引起样品无序化的原因不是应力和弹性形变,而是硅—硅键的断裂。

本文的结论是,多孔硅在空气中发生自然氧化,引起有序度下降。自然氧化不是由氧介入 Si—H 键生成 Si—O—H,而是直接打开硅—硅键,形成 Si—O—Si 键,它同样引起晶粒晶格畸变使有序度下降。HF 浸泡,自然氧化层被去除,晶粒的有序度可恢复。电子束辐照可使晶粒无序化。即使晶核存在,HF 溶液仍然不能使有序度恢复。

### 参 考 文 献

- [1] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature*, **353**, 335(1991).
- [2] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux, D. W. Eckart and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2800(1992).
- [3] 鲍希茂, 阎 锋, 柳承恩, 郑祥钦, 王路春, 朱建民, 李 齐, 半导体学报(待发表)。
- [4] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, *J. Appl. Phys.*, **70**, 422 (1991).
- [5] J. C. Tsang, M. A. Tischer and R. T. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2279(1992).
- [6] M. A. Tishler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 639(1992).
- [7] 张丽珠, 毛晋昌, 张伯蕊, 段家底, 秦国刚, 朱悟新, 半导体学报, **13**, 716(1992)。
- [8] I. Suemune, N. Noguchi and M. Yamanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 494(1992).
- [9] C. Tsai, K-H Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2814(1991).
- [10] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen *J. Appl. Phys.*, **70**, 422 (1991).
- [11] Y. Kato, T. Ito and A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1406(1988).

## Influence of Spontaneous Oxidation and Electron Beam Irradiation on Structure Ordering of Porous Silicon

Guan Hao, Yan Feng, Bao Ximao, Yang Haiqiang, Wu Xiaowei and Hong Jianming

*Department of Physics & Laboratory of Solid State Microstructure*

*Nanjing University, Nanjing 210008*

(Received 14 December 1992; revised manuscript received 22 February 1992)

### Abstract

In air, the porous silicon is spontaneously oxidized and Si—O—Si bonds are formed, which introduced the distortion of the lattice and caused the disordering in the crystallites. When the native oxide is removed by HF etching, the ordering can be restored. But under irradiation of the electron beam, the crystallites disorder gradually and the ordering can not be restored by the brief etch in HF.

PACC: 6114F, 6180F, 7855, 8160C