

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

И. И. Решина, Е. Г. Гук

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 22 июля 1992 г. Принята к печати 22 декабря 1992 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния и люминесценции ряда образцов пористого кремния, полученных при различных условиях анодного травления. Проведено сравнение формы линии комбинационного рассеяния с расчетными контурами для модели пространственного ограничения (confinement) фононов в сферических кристаллитах малого диаметра, что позволяет описать микроскопическую структуру образцов как систему кристаллитов со средними диаметрами от 14 до 80 Å.

Люминесценция связана с квантовым размерным эффектом, и доминирующий вклад в нее вносят, по-видимому, кристаллиты с диаметрами  $\approx (30-35)$  Å.

*Введение.* С момента открытия сильной люминесценции пористого кремния (ПК) в видимой области спектра [1] и сдвига края фундаментального поглощения к 1.76 эВ [2] количество работ, посвященных изучению этого материала, стало быстро увеличиваться. Большинство исследователей сходится в том, что необычные свойства пористого кремния обусловлены образованием при анодном травлении кристаллического кремния системы кристаллитов с размерами от единиц до десятков нанометров сферической или нитевидной формы. Люминесценцию в видимой области связывают с квантовым размерным эффектом в этих кристаллитах [1]. В ряде случаев в зависимости от особенностей технологии наблюдались сравнительно узкие распределения размеров пор и, по-видимому, диаметров самих нитей [3]. По-видимому, могут реализовываться различные типы микроскопической структуры ПК. Имеются сообщения как о преимущественной ориентации квантовых нитей вдоль направления [001] для подложек с плоскостью (001) [4], так и о крайне хаотической ориентации элементов микроструктуры, в результате чего ПК напоминает коралл или губку [5].

Согласно другой точке зрения, фотолюминесценция в ПК обусловлена силик-сеном и его производными, которые образуются при приготовлении ПК в ходе процесса анодного травления [6].

Исследование комбинационного рассеяния (КР) является одним из наиболее перспективных методов, позволяющих выяснить детали микроструктуры ПК и определить ее характерные размеры. Между тем в известных нам работах по КР пористого кремния [6-9] приводятся результаты, полученные на одном-двух образцах, и как сами характеристики спектра КР, так и их интерпретация крайне противоречивы.

В этой ситуации нам представлялось целесообразным провести исследование спектров КР в образцах ПК, полученных при различных условиях, описать полученные спектры в рамках выбранной феноменологической модели, а также установить их связь со спектрами люминесценции и условиями приготовления.

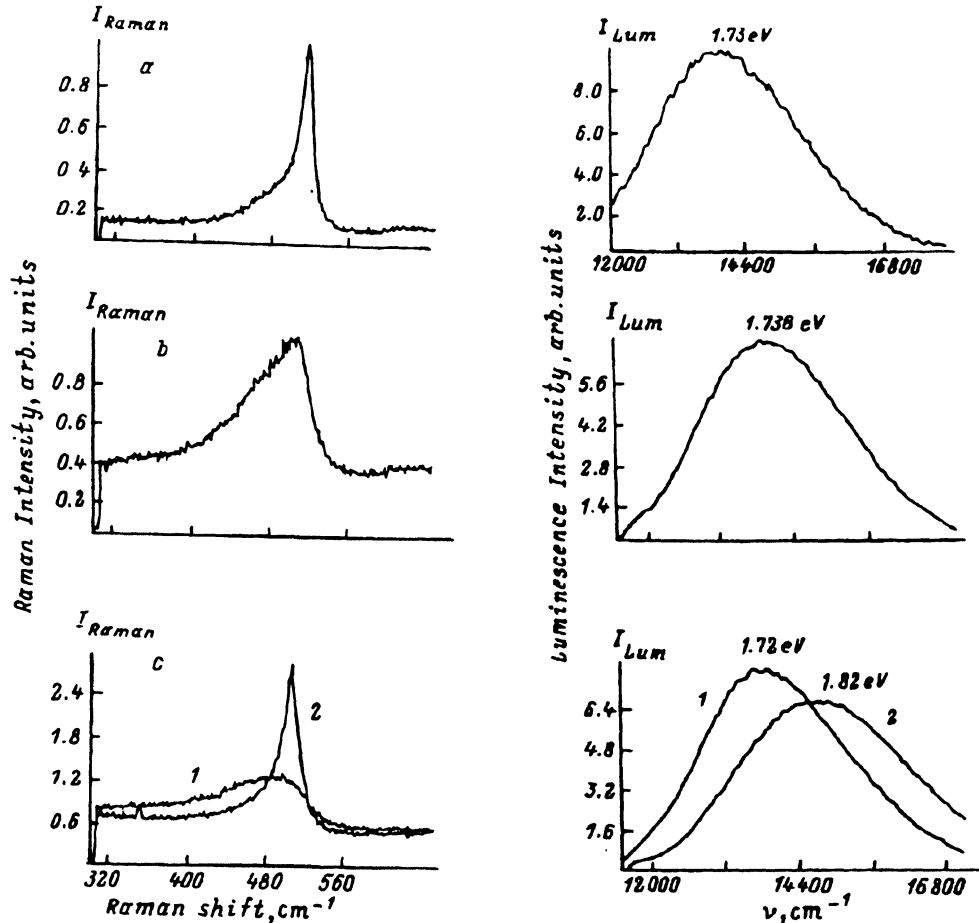


Рис. 1. Характерные спектры КР (слева) и люминесценции (справа) в различных образцах пористого кремния. Спектры: 1 — после приготовления, 2 — после 2-часового травления в HF.

## 1. Экспериментальные результаты

Образцы ПК готовились на подложках монокристаллического кремния *p*-типа с ориентацией [100] и [111]. Использовались подложки с удельным сопротивлением от 0.03 до 80 Ом·см.

Процесс анодного травления проводился в водном или в водно-спиртовом растворе HF с концентрацией 25% в течение 2—5 мин. Плотность тока варьировалась от 12 до 150 мА/см<sup>2</sup>. Некоторые образцы после анодного травления подвергались длительному (1—2 ч) травлению в HF.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния и люминесценции производилась при комнатной температуре от одной и той же точки образца на спектрометре U-1000 фирмы Жобен-Ивон с двойным монохроматором и системой счета фотонов. Спектральная ширина щели составляла 2 см<sup>-1</sup>. Возбуждение осуществлялось линией 488 нм (2.54 эВ) Ar<sup>+</sup>-лазера. Обычно использовалась 90-градусная геометрия рассеяния, но некоторые измерения проводились также в геометрии обратного рассеяния. Проводились поляризационные измерения и определялся фактор деполаризации  $\rho_\phi$ , который мы определяем как отношение

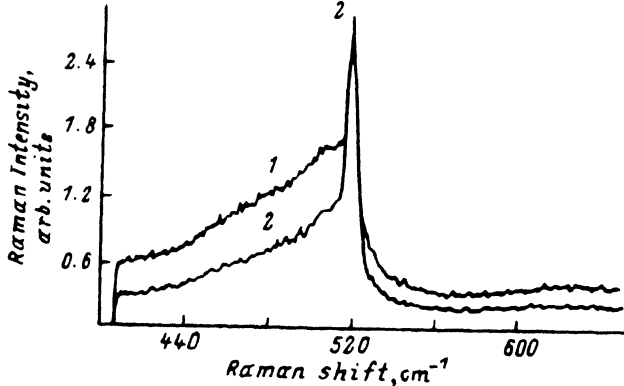


Рис. 2. Спектр КР одного из образцов ПК [на подложке (111)] при разных поляризациях. 1 — параллельная поляризация возбуждающего и рассеянного света, 2 — скрещенная поляризация.

интенсивности при скрещенных поляризациях возбуждающего и рассеянного света к интенсивности при параллельных поляризациях.

Спектры КР образцов ПК, полученных при разных условиях, можно условно разделить на три группы, характерные спектры которых приведены на рис. 1. Спектры типа 1 (рис. 1, а) характеризуются относительно узкими линиями (с полушириной  $\Delta\nu$  от 6 до 16  $\text{см}^{-1}$ ) и небольшим сдвигом максимума (1—3  $\text{см}^{-1}$ ).

Спектры типа 2 (рис. 1, б) характеризуются широкими, асимметричными линиями. Параметр асимметрии у этих линий  $p_a = \Delta\nu_L / \Delta\nu_R \approx 2.5$ —3.2 (здесь  $\Delta\nu_L$  и  $\Delta\nu_R$  — левая и правая половины полуширины линии). Полная полуширина линии  $\Delta\nu$  (от 30 до 80  $\text{см}^{-1}$ ) обычно в 3—4 раза превышает сдвиг максимума  $\delta\nu$  (9—20  $\text{см}^{-1}$ ).

Спектры типа 3 (рис. 1, с, кривая 1) отличались очень большим сдвигом и шириной и были сходны по форме со спектром аморфного кремния (для  $a$ -Si  $\delta\nu = 40$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 110$   $\text{см}^{-1}$ ).

Линии частично деполаризованы,  $\rho_d \approx 0.35$ . При этом поляризация возбуждающего света была вдоль направления [110] в плоскости подложки (100). При такой ориентации для монокристалла  $\rho_d = 0$  (LO-фонон активен только при параллельных поляризациях возбуждающего и рассеянного света). Тот факт, что степень деполаризации линии КР  $\rho_d \approx 0.35$  значительно меньше предельного значения 0.75 [10], которое должно иметь место для фоновой симметрии  $F_{2g}$  в системе кристаллитов со случайной ориентацией, возможно, свидетельствует о существовании некоторой преимущественной ориентации кристаллитов.

На некоторых спектрах наряду с уширенной и смещенной линией присутствовала узкая несмещенная линия с частотой 520  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Могут быть два объяснения присутствия этой линии. Поскольку поглощение ПК для длины волны возбуждающего лазера (488 нм) мало [2], вполне вероятно, что упомянутая линия соответствует рассеянию из подложки. Альтернативное объяснение — рассеяние от кристаллитов большого диаметра, когда сдвига линии не происходит. Для проверки мы измерили степень деполаризации в максимуме несмещенной линии. Она составляла 1.12, что очень близко к значению 1.06, измеренному за пределами области с ПК [подложка этого образца имела ориентацию (111)].

В то же время в области широкой полосы ( $\nu = 500$   $\text{см}^{-1}$ ) степень деполаризации была  $\rho_d = 0.59$ . Эти результаты свидетельствуют, что по крайней мере для данного образца узкая несмещенная линия соответствует рассеянию из подложки.

Спектры люминесценции представляли собой широкие полосы с полушириной  $\Delta E \approx 350$  эВ и с энергией максимума в пределах от 1.57 до 1.83 эВ. Люминес-

№ образца	Тип проводимости	$\rho$ , Ом × см	Ориентация	$I$ , мА/см <sup>2</sup>	$t_1$ , мин	$t_2$ , ч	$E_L$	$\delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	$p_a$
19	p	0.03	(111)	100	2	3	1.83	2	8	1.6
12	p	1.0	(100)	150	2	2	1.82	14	21	1.8
10	p	80	(100)	50	5		1.77	19	90	3.3
3	p	0.4	(100)	150	2		1.74	18	73	3.1
16	p	0.1	(111)	100	2		1.73	3	17	2.0
4	p	0.4	(100)	150	2	1	1.724	21	100	3.8
7	p	1.0	(100)	12	5		1.72	9	35	2.1
6	p	1.0	(100)	150	2	1	1.717	33	116	2.4
11	p	1.0	(100)	50	5		1.71	15	75	3.2
1	p	0.4	(100)	50	5		1.674	21	88	3.2
2	p	0.4	(100)	110	5		1.574	29	102	2.4

Примечание.  $t_1$  — время анодизации,  $t_2$  — время травления в HF,  $E_L$  — энергия максимума люминесценции,  $\delta\nu = \nu_0 - \nu$  — сдвиг линии КР относительно частоты монокристаллического кремния,  $\Delta\nu$  — полуширина линии КР,  $p_a$  — параметр асимметрии линии КР.

ценция обычно отличалась большей интенсивностью и была видна невооруженным глазом.

Параметры, характеризующие линию КР (сдвиг максимума  $\delta\nu$ , полуширина  $\Delta\nu$  и параметр асимметрии  $p_a$ ), а также положение пика люминесценции для ряда образцов из числа исследованных приведены в таблице.

### 3. Обсуждение результатов

В объемных монокристаллах в однофононном процессе КР в силу закона сохранения импульса  $q = \Delta k = k_i - k_s$ , где  $q$  — волновой вектор фонона, а  $k_i$  и  $k_s$  — волновые векторы падающего и рассеянного света, активны фононы, относящиеся к точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. В монокристалле кремния активен фонон симметрии  $F_{2g}$ . Форма линии близка к лоренцевой, и при комнатной температуре частота максимума  $\nu_0 = 520 \text{ см}^{-1}$  и полуширина  $\gamma_0 = 3.5 \text{ см}^{-1}$ .

В кристаллитах достаточно малого размера фононы описываются суперпозицией плоских волн, что приводит к нарушению правил отбора по волновому вектору. В результате происходит уширение линии и сдвиг ее максимума в низкочастотную сторону. Модель пространственного ограничения фононов в кристаллитах сферической формы была развита в работе [11], где была выбрана гауссова весовая функция  $W = \exp(-2r^2/L^2)$ , где  $L$  — диаметр кристаллита. Интенсивность Рамановского спектра описывается следующим выражением:

$$I(\nu) \propto \int \frac{|C(0, q)|^2}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\gamma_0/2)^2} d^3q, \quad (1)$$

где

$$|C(0, q)|^2 = L^2 \exp(-q^2 L^2/4), \quad (2)$$

$\nu(q)$  — дисперсия фонона, а  $\gamma_0$  — естественная ширина линии.

Впоследствии в работе [12] для лучшего согласования расчетов с различными экспериментальными спектрами микрокристаллического кремния была использована весовая функция, описывающая значительно более жесткий конфайнмент,  $W = \exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$ , которой соответствует

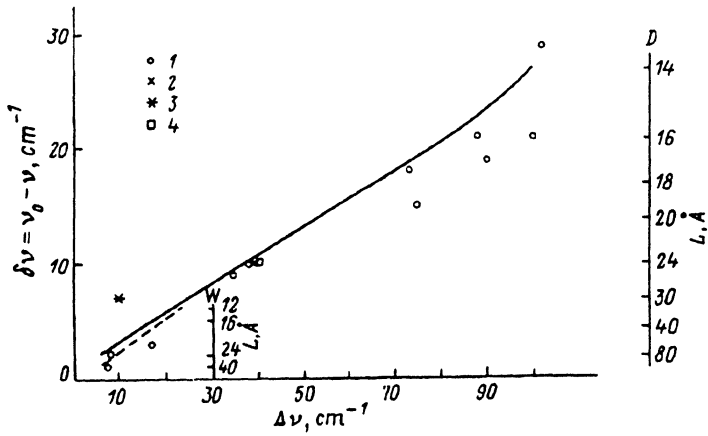


Рис. 3. Связь между сдвигом максимума линии КР ( $\delta\nu = \nu_0 - \nu$ ) и ее полушириной  $\Delta\nu$ . 1 — наши экспериментальные результаты; 2 — [8], 3 — [6], 4 — [9]. Сплошная линия — расчет по формулам (1) и (3) для значений диаметров, указанных на оси  $D$ ; штриховая — расчет для модели квантовых проволок со значениями диаметров, указанных на оси  $W$ . Для  $L = 12 \text{ \AA}$   $C = 60 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Å}$ .

$$|C(0, q)|^2 = L^2 \exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2). \quad (3)$$

Мы провели расчеты формы линий КР с функцией (3) для разных значений диаметра кристаллитов  $L$ . В расчетах мы полагали дисперсионную зависимость частоты фонона изотропной и представляли ее экспериментальной зависимостью для  $LO$ -моды вдоль направления  $[001]$ , полученной из рассеяния медленных нейтронов [13]. Эта зависимость в свою очередь аппроксимировалась полиномом третьей степени  $\nu(q) = 520 - Aq^2 - Bq^3$  с  $A = 64.8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Å}^2$  и  $B = 27.7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{Å}^3$ .

Экспериментальные результаты по измерению спектров КР, отражающие функциональную связь между сдвигом максимума линии,  $\nu_0 - \nu$  и ее полушириной, приведены на рис. 3 (кружки). Приведены также данные других авторов. Результаты расчетов показаны сплошной линией. Они хорошо совпадают с нашими экспериментальными данными, а также с данными [8, 9]. Значения диаметров, приведенные в правой части рис. 3 (ось  $D$ ), охватывают диапазон от 14 до 80 Å. На рис. 4 сравниваются экспериментальный и расчетный контуры линии КР для двух образцов.

Не следует, однако, фетишизировать полученное хорошее согласие эксперимента с расчетом и полученные из него значения размеров, так как они являются результатом выбора некоторой произвольной весовой функции. Возможно, однако, тот факт, что весовая функция описывает очень жесткое пространственное ограничение, т. е. практически спадает до нуля не на границе кристаллита, а значительно раньше, является косвенным указанием, что КР происходит более эффективно в кристаллитах малого радиуса.

Мы провели расчеты формы линии КР также для других моделей, а именно квантовых точек и квантовых нитей, предложенных М. С. Бреслером и И. Н. Яснеевич. В этих моделях предполагалось, что волновой вектор фонона квантуется по трем направлениям в случае квантовых точек и по направлению, перпендикулярному длине нити в случае квантовых нитей.

При этом в расчетах предполагалось, что естественная ширина линии зависит от  $L$  ( $\Gamma/2 = \gamma_0/2 + C/L$ ). Учитывался также разброс по размерам в виде гауссова распределения с дисперсией  $\sigma = L/4$ . При этом в модели квантовых нитей с диаметрами в диапазоне 12—40 Å удастся описать экспериментальные результаты, однако, только в очень узком диапазоне

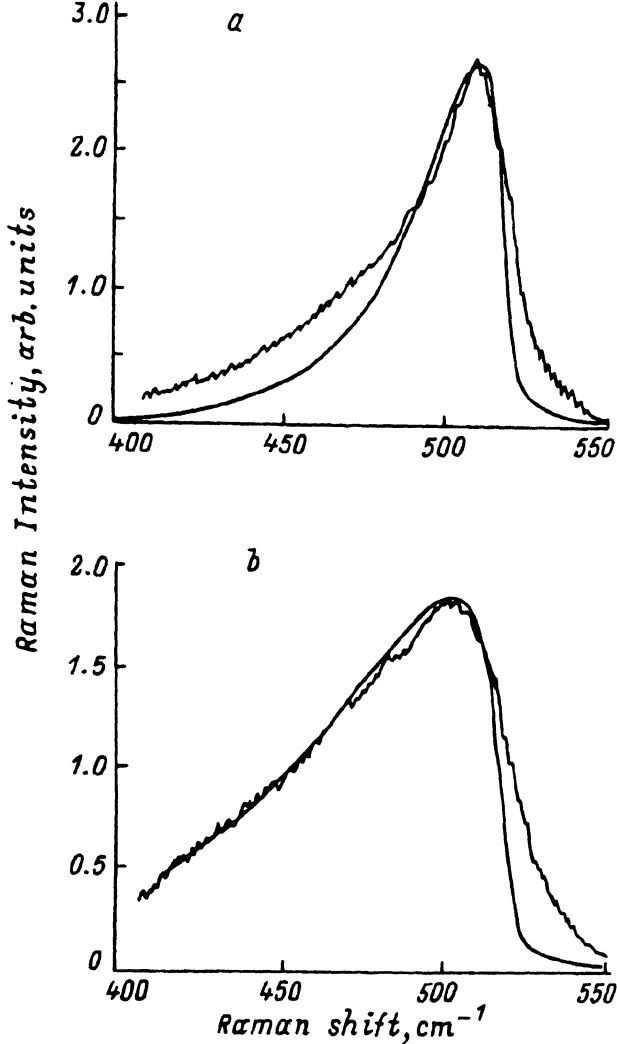


Рис. 4. Сравнение формы линии КР для двух образцов с расчетным контуром [формулы (1), (3)]. Образцы: *a* — 7, *b* — 3.  $\alpha$ , Å: *a* — 17.4, *b* — 26.

(сдвиг линии в низкочастотную сторону не более 6 см<sup>-1</sup>). Результаты расчета представлены на рис. 3 штриховой линией.

Нам представляется, что вопрос о расчете формы линии КР на фонах в кристаллитах нанометрового диапазона требует дальнейшего теоретического изучения.

Рассмотрим связь спектров КР с условиями приготовления образцов. Для образцов 7, 6 и 11 (см. таблицу), приготовленных на подложках с одинаковым легированием ( $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), увеличение плотности тока от 12 до 150 мА·см<sup>2</sup> привело к увеличению сдвига максимума линии КР от 9 до 33 см<sup>-1</sup> и к увеличению ее полуширины от 35 до 116 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об уменьшении среднего размера кристаллитов. В слоях ПК, полученных на сильно легированных подложках (№ 19 и 16), линии КР характеризуются малым сдвигом и шириной, т. е. соответствуют кристаллитам большого радиуса. Согласно [3], пористость и

размер пор существенно меньше в слоях, полученных на сильно легированных подложках  $p$ -типа при прочих равных условиях. Таким образом, наши результаты согласуются с данными работы [3], полученными методом газовой адсорбции.

Обратимся к обсуждению спектров люминесценции. На первый взгляд, можно было ожидать, что для образцов, характеризующихся на основании спектров КР малыми значениями среднего диаметра кристаллитов, спектры люминесценции будут вследствие эффектов квантования сдвинуты к высоким энергиям. Однако, как видно из таблицы, такая однозначная корреляция не имеет места. Ряд образцов с существенно различными спектрами КР имели спектры люминесценции с близкими энергиями максимумов. Этот факт, возможно, объясняется тем, что в то время как спектр КР отражает все распределение кристаллитов по размерам, люминесценция самых малых кристаллитов может быть в силу разных причин подавлена, например, вследствие большей поверхностной рекомбинации. Согласно нашим оценкам энергий квантования электронов и дырок, наблюдавшиеся энергии максимумов люминесценции от 1.83 до 1.6 эВ соответствуют размерам кристаллитов в узком диапазоне от 31 до 37 Å. Кристаллиты такого размера и вносят, по-видимому, доминирующий вклад в люминесценцию. Такая интерпретация согласуется с данными работы [14], в которой в измерениях люминесценции с временным разрешением наблюдалось смещение пика люминесценции в сторону низких энергий с увеличением интервала времени после действия возбуждающего импульса.

В то же время корреляция энергии максимума люминесценции с размером кристаллитов определенно наблюдалась. Так, например, после длительного травления одного из образцов в HF его спектр люминесценции сместился от 1.72 к 1.82 эВ. В другом случае в результате травления произошло смещение от 1.78 до 1.93 эВ, но при этом упала интенсивность люминесценции. Длительное травление приводит к уменьшению диаметра относительно крупных кристаллитов. Кристаллиты с очень малым диаметром могут раствориться полностью, в результате чего все распределение станет более однородным и сдвинутым в сторону больших размеров. В этой связи интересна та драматическая модификация, которая произошла с линией КР в результате травления первого из упомянутых образцов. Его спектр до травления представлен на рис. 1, с (кривая 1). После травления линия КР сузилась в 5 раз, а сдвиг максимума уменьшился вдвое (кривая 2).

В заключение отметим, что наши результаты не согласуются с данными работы [6], в которой в спектрах КР образцов ПК, полученных при разных условиях, доминирует узкая (полуширина  $10 \text{ см}^{-1}$ ) линия со сдвигом  $7 \text{ см}^{-1}$ . Наши данные противоречат также гипотезе, что люминесценция ПК обусловлена силоксеном и его производными [6]. Как уже отмечалось выше, у нас были образцы с одинаковыми спектрами люминесценции, но при этом с резко различными спектрами КР, в том числе и с узкими линиями, сдвинутыми всего на  $2-3 \text{ см}^{-1}$ , т. е. такими, в которых не было примеси полос силоксена. С другой стороны, нельзя исключить в некоторых образцах с очень широкими линиями КР присутствия других фаз, например аморфного кремния, аморфного  $\text{SiO}_2$  или того же силоксена, что может быть причиной дополнительного уширения линий КР.

**Заключение.** Проведенное нами комплексное исследование спектров КР и люминесценции на большом числе образцов ПК, приготовленных при разных условиях, и сравнение полученных экспериментальных результатов с расчетами для феноменологической модели пространственного ограничения фононов в сферических кристаллитах малого диаметра позволяют сделать вывод, что микроскопическая структура образцов может быть описана как система кристаллитов со средними диаметрами от 14 до 80 Å.

Люминесценция, по нашему мнению, обусловлена квантовым размерным эффектом и из ее сопоставления со спектрами КР следует, что доминирующий вклад в люминесценцию вносят кристаллиты с диаметрами  $\approx (30 - 35) \text{ \AA}$ .

Авторы благодарны Б. П. Захарчене за поддержку работы, М. С. Бреслеру, Е. Л. Ивченко, Д. Н. Мирлину и И. Н. Ясиевич за обсуждение результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] V. Lehmann, U. Gosele. Appl. Phys. Lett., 58, 856 (1991).
- [3] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoix. J. Electrochem. Soc., 134, 1994 (1987).
- [4] S. F. Chuang, S. D. Collins, R. L. Smith. Appl. Phys. Lett., 55, 675 (1989).
- [5] A. J. Cullis, L. T. Canham. Nature, 353, 335 (1991).
- [6] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun. 81, 307 (1992).
- [7] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta. Appl. Phys. Lett., 60, 112 (1992).
- [8] Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, H. Temkin. Appl. Phys. Lett., 60, 2086 (1992).
- [9] J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Check, J. Kelber, J. P. Estrera, P. D. Stevens, R. Glosser. Appl. Phys. Lett., 61, 563 (1992).
- [10] М. Кардона. В кн.: Рассеяние света в твердых телах. Т. 2 (под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта). М. (1984).
- [11] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. Sol. St. Commun., 39, 625 (1981).
- [12] I. H. Campbell, Fauchet. Sol. St. Commun., 58, 739 (1986).
- [13] G. Dolling. IAEA, Vienna, 2, 37 (1963).
- [14] А. В. Андрианов, Д. И. Ковалев, В. Б. Шуман, И. Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, 56, 242 (1992).

Редактор В. В. Чалдышев

---