

УДК 535.372

©1994

НАБЛЮДЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФРАГМЕНТАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов

Исследуются свойства мелкодисперсионного пористого кремния. За счет осаждения взвеси осуществлено разделение фрагментов по размерам. Обнаружено, что по мере оседания взвеси ее оптические характеристики смещаются в коротковолновую область, что интерпретируется как аргумент в пользу квантоворазмерной модели пористого кремния.

1. Несмотря на то, что пористый кремний является в настоящее время одним из наиболее активно изучаемых материалов [1], процессы, приводящие к яркой люминесценции этого материала в видимой области спектра, до сих пор остается невыясненным. Более того, до сих пор сосуществуют два кардинально отличающихся подхода к этому явлению. В рамках первого подхода считается, что наблюдаемая люминесценция связана с проявлением эффектов размерного квантования [2]; в другой группе работ в качестве источника свечения рассматривается слой кремнийсодержащих полимерных молекул (например, [3]).

Одна из причин сосуществования вариантов уже на этапе исходных моделей состоит в том, что пористый кремний представляет собой двойную загадку: не ясны не только процессы, приводящие к люминесценции, но и то, как получается пористый кремний. Например, в ситуации, когда яркая видимая люминесценция наблюдалась из совокупности контролируемым образом приготовленных кремниевых микрокластеров, интерпретация данных как проявление квантоворазмерного эффекта не подвергается сомнению [4]. В случае же пористого кремния получение одномерных образований с поперечным размером в десятки ангстрем есть результат самоорганизующегося процесса неоднородного травления, и причины появления квантоворазмерных объектов в конечном счете остаются непонятными. Такая «нерукотворность» процесса получения пористого кремния не позволяет исключить возможность проявления скрытых факторов, в том числе кремнийсодержащих полимерных молекул и их участия в фоторекомбинационных процессах.

До недавнего времени в качестве критического аргумента в пользу модели квантоворазмерных нитей рассматривалась эволюция спектра люминесценции после проведения окисления пористого кремния и последующего травливания окисла. Эти процедуры приводили к заметному сдвигу спектра свечения в коротковолновую сторону (например,

в [5]), что естественно интерпретировалось как следствие уменьшения диаметров кремниевых нитей. Однако после появления работы [6], где описаны технологические приемы, позволяющие циклически изменять цвет свечения пористого кремния из красного в зеленый и снова в красный, и эти результаты не могут быть интерпретированы столь однозначно.

Кроме того, как отмечают многие исследователи, пористый кремний является сильно неоднородным объектом, в том числе в микромасштабе. Это приводит к тому, что большинство экспериментальных методов обеспечивает получение данных, усредненных по объектам различного размера, что также затрудняет выяснение природы свечения пористого кремния.

2. Данная работа является попыткой получить по возможности простой и не зависящий от результатов других экспериментов ответ на связанную совокупность вопросов о природе пористого кремния. Для этого исходный объект — пористый кремний — модифицировался так, чтобы, насколько возможно, упростить его и при этом приблизить его свойства к свойствам однородного материала.

Работа исходит из предположения, что пористый кремний действительно является совокупностью достаточно свободных неоднородных квантоворазмерных объектов. Как следствие этого можно ожидать, что относительно слабые воздействия могут привести к отрыву отдельных фрагментов этой совокупности. Оторванные фрагменты будут как минимум свободны от взаимодействия с подложкой и содержать меньшее количество отдельных одномерных объектов. Уже по одному этому диспергированный на фрагменты пористый кремний должен являться более простым объектом и можно ожидать, что его изучение даст более однозначную информацию о природе этого материала. Первое исследование в этом направлении было выполнено нами на образце пористого кремния, напыленного импульсным лазером на кварцевую подложку [7]. Люминесценция напыленного образца действительно существенно отличалась от люминесценции исходного материала. Как можно было предполагать на основании полученных данных, отличие было следствием именно того, что напыленные фрагменты меньше и проще, чем те, из которых исходно построен пористый кремний.

В данной работе использовался существенно более эффективный способ диспергирования, позволивший получать значительные количества разделенного на фрагменты пористого кремния, что в свою очередь дало возможность провести первичное разделение фрагментов по размерам.

Исследовавшиеся образцы приготавливались по следующей технологии: комбинированным травлением получались толстые (в нескольких десятых миллиметра) слои пористого кремния, которые затем механически отделялись от подложки. Люминесцентный контроль не обнаруживал отличий спектров люминесценции исходных или механически отделенных образцов от спектров, опубликованных в других работах по люминесценции пористого кремния. Затем отдельные слои помещались в ультразвуковой диспергатор, где в течение нескольких минут подвергались действию интенсивной кавитации. В результате этих процедур получались взвеси, не содержащие отдельных видимых частиц.

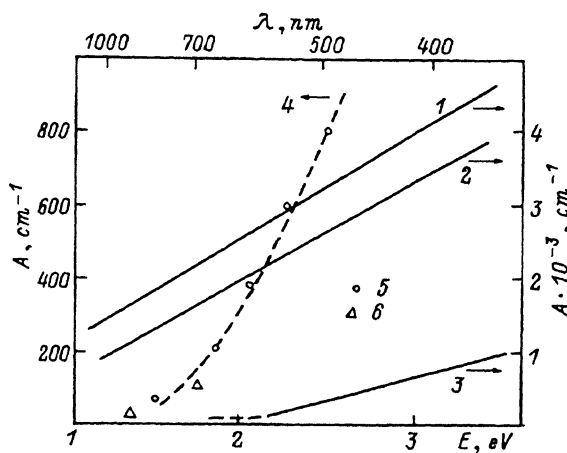


Рис. 1. Спектры поглощения пористого кремния (взвесь в воде с исходной концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ g/ml).

1 — свежеприготовленная взвесь,
 2 — после часа осаждения взвеси,
 3 — спустя сутки,
 4 и 5 — данные по поглощению [9],
 6 — [10]. $T = 300$ К.

Оптические свойства получаемых взвесей существенно зависели от времени, прошедшего после их приготовления. Свежеприготовленная взвесь люминесцировала оранжево-красным при возбуждении светом ультрафиолетового диапазона; максимум спектра свечения наблюдался вблизи 690nm . Возбуждение He-Ne лазером позволяло наблюдать люминесценцию, существенно менее интенсивную и сдвинутую в сторону больших длин волн; в этом случае максимум в спектре приходился на $\sim 780\text{nm}$, в полном соответствии с данными других авторов [8]. В целом это позволяет считать, что на начальном этапе свойства пористого кремния во взвеси подобны свойствам исходного материала.

По мере увеличения времени, прошедшего после приготовления взвеси, ее свойства изменялись. Характер этих изменений достаточно интересен, так как сам по себе является качественно новым аргументом в пользу модели квантовых проволок.

Рассмотрим данные на рис. 1, полученные из измерений пропускания взвеси. Для удобства интерпретации и сопоставления с результатами других авторов данные представлены пересчитанными в эффективное поглощение. Поскольку такое представление данных предполагает как минимум обоснованное пренебрежение рассеянием, дополнительно исследовались и характеристики рассеяния света взвесью. Интенсивность рассеяния света взвесью измерялась для света с длиной волны $\lambda = 633\text{nm}$; полное количество рассеянного света (в 4π) мы оцениваем на этой длине волны в несколько процентов. Диаграмма рассеяния особенностей не имела. Спектры рассеянного света не обнаруживали заметного подъема в области длинных волн. Это служит основанием для пренебрежения эффектами рассеяния при рассмотрении поглощения.

Спектр поглощения свежеприготовленной взвеси пористого кремния в воде (с исходной концентрацией кремния 0.4mg/cm^3) в области энергий светового кванта $1 - 3.5\text{eV}$ представлен кривой 1. Данные получены на двухлучевом спектрофотометре «Hitachi» EPS-3 относительно контрольной кюветы с водой. Кривая 2 зарегистрирована спустя час после кривой 1, а кривая 3 — спустя сутки без дополнительных изменений в установке. Перемешивание взвеси после снятия кривой 3 приводило к восстановлению спектра поглощения до величин, близких

к кривой 4. Численные значения коэффициента поглощения приведены в см^{-1} с использованием величины плотности для обычного кремния. Для сравнения величин на рис. 1 показаны данные по поглощению, полученные на отдельных от подложки слоях пористого кремния в работе [9], и величины коэффициента поглощения для обычного кремния вблизи 1.5 eV, взятые из работы [10].

Основным фактом, следующим из представленных данных, является уменьшение коэффициента поглощения взвеси со временем и одновременно сдвиг спектра поглощения в сторону коротких длин волн. Это проявляется уже при сопоставлении кривых 1 и 2: видно, что относительное изменение поглощения за первый час существования взвеси вблизи 1 eV в несколько раз больше, чем на правом краю спектра, вблизи 3.5 eV. Особенно отчетливо это проявляется для кривой 3, экстраполяция которой пересекает ось абсцисс вблизи 2 eV. Такая временная эволюция спектров поглощения имеет очевидную интерпретацию в рамках модели квантовых проволок. Длинноволновый край спектра в области энергий края поглощения объемного кремния связан с относительно крупными фрагментами, которые не должны проявлять эффект сдвига зон. Одновременно именно крупные фрагменты должны наиболее эффективно осаждать в поле тяжести. Правый, коротковолновый, край спектра должен быть связан с наиболее тонкими образованиями, которые, наоборот, должны являться относительно стабильными компонентами взвеси. Таким образом, если поглощение обусловлено взвесью фрагментов различного размера, то просветление длинноволнового края спектра поглощения должно происходить существенно более быстро. Соответствующая эволюция коэффициента поглощения и наблюдается в эксперименте.

Абсолютная величина коэффициента поглощения, следующая из наших данных, почти на порядок выше, чем приводится в работе [9]. В принципе это может быть обусловлено тем, что в нашем материале больше мелких фрагментов с тонкими квантовыми проволоками и соответственно с большей силой осциллятора. Но нельзя исключить и возможность методических просчетов при работе с нетрадиционными объектами. В нашем случае, например, в принципе возможна потеря части материала после взвешивания при приготовлении взвеси. Однако если такая ошибка действительно была бы существенна, то попытка откорректировать данные привела бы лишь к повышению абсолютного значения коэффициента поглощения. Поэтому представляется более вероятным, что расхождение связано с корректностью определения и учета степени пористости в [9]. В нашем случае также обращают на себя внимание относительно плавное изменение коэффициента поглощения по спектру и достаточно широкий диапазон энергий кванта света, где это регистрируется. Мы соотносим это с сильной дефектностью и разнородностью механически измельченных фрагментов.

Временная эволюция спектров люминесценции приводит к тем же выводам, что и поведение поглощения взвеси. За время порядка суток основная интенсивность свечения спадала, однако способность к избыточной по сравнению с чистой водой люминесценции наблюдалась в течение длительного времени. На рис. 2 приведены спектры люминесценции взвеси после шести суток отстаивания. Спектр люминесценции остаточной взвеси существенно отличался от спектров исходных образцов, свежеприготовленной взвеси или осадка. Опыты также пока-

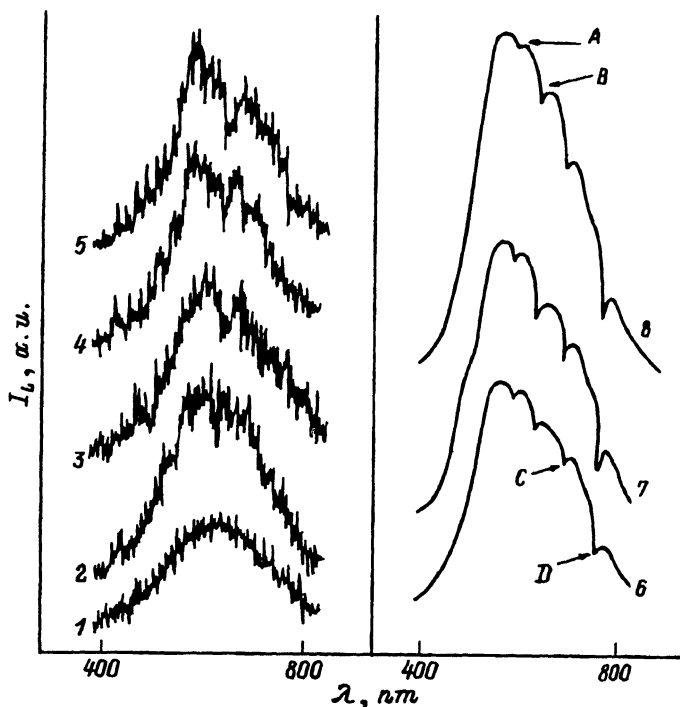


Рис. 2. Спектры люминесценции пористого кремния (взвесь в воде после отстаивания в течение шести суток).

1-5 — регистрация с временным разрешением на 25, 50, 100, 200, 400 μs послесвечения. Отношение интенсивностей сохранено, за исключением первой из кривых, для которой она уменьшена на рисунке в 2.5 раза для удобства сравнения. 6-8 — спектры с интегральной по времени регистрацией, снятые для различных по высоте точек взвеси: 4, 1, 0.3 см над дном соответственно. Положения узких минимумов в спектре eV: A — 2.15, B — 1.96, C — 1.78, D — 1.62. $T = 300$ K.

зали, что характер свечения взвеси диспергированных фрагментов отличается не только соотношением интенсивностей люминесценции на голубом и красном краях спектра, но и характером кинетики свечения. Эти данные следуют из поведения спектров, регистрируемых с временным разрешением (1-5). Для обычных образцов пористого кремния красный сдвиг положения максимума полосы люминесценции при увеличении задержки регистрации наблюдался многими авторами [11,12]. Однако у люминесценции диспергированных фрагментов наблюдается прямо противоположный сдвиг максимума при увеличении. Это показывает, что картина процессов, формирующих спектр, не сводится к суперпозиции свечения квантовых проволок различного сечения, а является более сложной. В частности, особенности спектров и кинетики в нашем случае могут быть связаны с тем, что при диспергировании материала уменьшается возможность по проволокам в область больших сечений.

На рис. 2 приведены также спектры люминесценции взвеси, снятые на различной высоте над дном. Здесь для улучшения отношения сигнал/шум спектры зарегистрированы с интегрированием в течение $0.6 \cdot 10^{-4}$ s после импульса возбуждения. Видно, что интенсивность свечения растет по мере понижения точки зондирования. Основным фак-

том является (существенный более 100 nm) сдвиг максимума спектра в коротковолновую сторону по сравнению со спектром люминесценции свежеприготовленной взвеси. Мы интерпретируем это как следствие того, что остаточная взвесь относительно обогащена мелкими фрагментами с наиболее тонкими квантовыми проволоками. Этот вывод находится в согласии с нашими данными по поглощению и главное — с моделью квантоворазмерных проволок.

На спектрах — 6–8 можно видеть также несколько узких провалов. Следы их можно заметить и на некоторых из спектров, зарегистрированных с временным разрешением — на тех из них, которые регистрируются с наибольшими задержками. Эти детали не воспроизводились в спектрах различных взвесей. По характеру регистрации — по тому, что они наблюдаются не в начальные моменты свечения, когда отношение сигнал/шум выше, а в спектрах, снятых с большой задержкой, — можно лишь предположить, что это самопоглощение люминесценции на каких-то длительно живущих промежуточных продуктах или состояниях. Это достаточно вероятно, если учитывать объемный характер возбуждения люминесценции исследуемого образца (взвеси). У нас нет данных для каких-либо конкретных предположений, однако эффект достаточно необычен и не наблюдался ранее.

Проведем ряд оценок физических величин, существенных для понимания полученных результатов. Максимум спектра люминесценции «остаточной взвеси» на рис. 2 приходится на 580nm . На основании расчетов [13] это свечение можно соотнести с квантовыми проволоками с поперечным сечением порядка $20 \times 20\text{Å}$. С другой стороны, по зависимости интенсивности свечения от высоты точки зондирования взвеси можно определить массу частиц. Величина, получаемая из барометрической формулы для комнатной температуры, составит величину порядка 10^{-19}g , что для предполагаемых длин проволок в несколько сот ангстрем может соответствовать габаритам частиц порядка $20 \times 20 \times 400\text{Å}$.

Однако на соответствие этих оценок можно полагаться лишь по порядку величины. Причина здесь в том, что распределение, устанавливающееся за то время, которое отстаивалась взвесь в наших экспериментах, еще не является стационарным. Даже считая микрочастицы сферическими (что дает возможность оценить скорость их осаждения по формуле Стокса), мы получаем, что для сфер размером порядка микрона время установления равновесного распределения составит величину порядка месяца. С другой стороны, само измерение люминесценции приводило к образованию конвекционных потоков. Это проявлялось в увеличении в конце серии измерений интенсивности люминесценции верхних слоев взвеси. Из этого следует, что достигнуть стационарного распределения фрагментов по высоте даже за более длительное время было бы невозможно. Поэтому для расчетов по формуле Больцмана использовались два первых спектра из серии, чтобы результат действия конвекционных потоков на концентрации был минимальным. Соответственно и оценка величин частиц взвеси, полученная выше из барометрической формулы, может рассматриваться как оценка снизу. В реальной взвеси, видимо, могли еще не осесть и более крупные фрагменты. Остающаяся неопределенность в размерах частиц, однако, не изменяет тех качественных выводов, которые мы делаем из полученных результатов.

3. Таким образом, в работе было проведено диспергирование пористого кремния на отдельные фрагменты. Измерены спектры поглощения и люминесценции взвеси фрагментов на различной стадии оседания. Было показано, что изменение спектров по мере оседания частиц взвеси не является пропорциональным, а наблюдается смещение спектров в коротковолновую сторону. Мы считаем, что тем самым в описанных в данной работе экспериментах впервые удалось показать, что существует зависимость между размером фрагмента пористого кремния и его спектральными характеристиками. По всей вероятности, мы имеем дело с фрагментами, содержащими наборы различных квантовых объектов. К сожалению, естественные ограничения не позволили выполнить диспергирование и разделение прямо на уровне проволок различного сечения (если это произошло, мы не умеем это определить). Однако представляется достаточно естественным, что мелкие фрагменты относительно обогащены квантовыми проволоками с меньшим сечением, и наоборот. И если это предположение верно, то результаты наших экспериментов можно рассматривать как качественно новые аргументы в пользу модели квантовых проволок.

Авторы пользуются случаем выразить свою признательность Л.П.Мясниковой за помощь в освоении методов ультразвукового диспергирования. Авторы также благодарны Б.П.Захарчене за интерес к работе и поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Всероссийского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-2603).

Список литературы

- [1] Abstracts of 1991 Fall Meeting of Material Research Society. Boston, 1991.
- [2] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- [3] Brandt M.S., Fuch H.D., Stutzmann M., Webber J., Cardona M. // Solid State Commun. 1992. V. 81. N 2. P. 307.
- [4] Furukawa S., Mijasato T. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 2. P. 5726.
- [5] Nakajima A., Itakura T., Watanabe S., Nakagama N. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 1. P. 46-48.
- [6] Muller F., Koch A., Koch F. // Abstracts of workshop «LeSi II». Technische Universität München, Germany, 1992. P. 14.
- [7] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. С. 125-131.
- [8] Bsiesy A., Vial J.C., Gaspard F. et. al. // Surface Science. 1991. V. 254. P. 195-200.
- [9] Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М., Ярошецкий И.Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 8. С. 1371-1374.
- [10] McLean T.P. // Progress in Semiconductors. Heywood. London, 1960. V. 5. P. 22.
- [11] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 5. С. 242-245.
- [12] Компан М.Е., Лайхо Р. // ФТТ. 1993. Т. 35. N 2. С. 365-369.
- [13] Sanders G.D., Yia-Chung Chang // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 16. P. 9202-9213.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
8 февраля 1994 г.