

©1994 г.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ: ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ

А.И.Белогорозов, Л.И.Белогорохова,† В.А.Караванский, А.Н.Образцов†*

Институт общей физики Российской академии наук, Москва, Россия

* Государственный институт редких металлов, Москва, Россия

† Московский государственный университет, Москва, Россия

(Получена 23 февраля 1994 г. Принята к печати 3 марта 1994 г.)

Обнаружены немонотонные зависимости интенсивности инфракрасного поглощения в слоях пористого кремния от времени экспозиции и плотности тока в процессе анодирования при получении слоев на монокристаллическом кремнии КДБ-10 с ориентацией (111). Показано, что значения интенсивности фотолюминесценции коррелируют с величинами оптической плотности слоев и инфракрасным поглощением в полосе на 628 см^{-1} . В то же время наличие полос интенсивного поглощения на связях типа водород-кремний не является достаточным условием для появления фотолюминесценции в образцах пористого кремния.

Исследование свойств фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) и выяснение ее природы является предметом многих недавних публикаций [1-5]. Большая удельная поверхность ПК (более $10^2 \text{ м}^2/\text{см}^3$) предполагает ее существенный вклад в рекомбинационные процессы (в том числе и фотолюминесцентные свойства). Изучение состояния поверхности ПК является одним из ключевых направлений для понимания природы ФЛ пористого кремния [2-4], так как, во-первых, при указанной удельной поверхности доля атомов Si, находящихся непосредственно на поверхности, становится существенной (~10%); во-вторых, установлено, что во многих случаях интенсивность ФЛ хорошо коррелирует с уровнем поглощения на колебаниях, соответствующих химическим связям атомов водорода и кислорода с атомами кремния на поверхности пор [3,4]. Методы инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии (FTIR-спектроскопии) оказывают здесь неоценимую помощь в плане изучения как состояния поверхности ПК, так и изменений, имеющих место в сложных химических комплексах, образованных адсорбированными молекулами.

Обычно при проведении исследований связи фотолюминесцентных свойств с оптическими ИК спектрами в качестве исходного образца выбирается уже обладающий ФЛ ПК (либо сразу после процедуры анодирования, либо после дополнительной обработки). Исследования сводятся к поиску корреляции между спектрами ИК поглощения и изменением фотолюминесцентных свойств в результате того или иного воздействия на ПК. Как правило, такие измерения проводились на случайных образцах, полученных на различных подложках в различных условиях как анодирования (различные состав и концентрация травителя), так и последующей обработки. В какой степени этот набор технологических параметров оптимален, обычно не обсуждается. Нам не известны результаты, полученные хотя бы частично на полностью идентичных образцах, но различными авторами, поэтому сравнение и объединение большинства известных результатов для интерпретации фотолюминесцентных свойств возможно лишь на качественном уровне. Данная проблема осложняется отсутствием данных, позволяющих проследить характер и последовательность трансформации свойств ПК при последовательном изменении тех или иных параметров процесса его формирования. Это исключает возможность сопоставления (хотя бы при использовании экстраполяции) результатов, полученных на разных образцах. Таким образом, неявно предполагается, что фотолюминесцирующие слои ПК должны иметь идентичные свойства, а природа ФЛ во всех случаях одна. Вместе с тем многие авторы указывают на недостаточно хорошую воспроизводимость результатов при формировании ПК (неоднородность по площади), а также на сильную зависимость свойств ПК от условий их получения [5,6]. Возможно, что приведенные выше аргументы и являются причиной развернувшейся дискуссии о природе фотолюминесцентных свойств ПК. Таким образом, необходимы детальные и систематические исследования свойств пористого кремния и, в частности, нахождение связи между вариациями режимов формирования ПК и соответствующими изменениями его свойств как для получения возможности сопоставления уже известных результатов, так и для уточнения природы фотолюминесцентных свойств ПК.

В данной работе представлены результаты исследований FTIR-спектров и фотолюминесцентных свойств пористого кремния, полученных на двух сериях образцов: с различными временами травления и плотностью тока при неизменных остальных условиях. Образцы ПК получались посредством анодирования в темноте в двухкамерной электролитической ячейке с платиновыми электродами [при этом использовался электролит $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1] на подложках Si марки КДБ, 10 Ом·см, с ориентацией (111). После процедуры анодирования ПК промывался в этаноле и высушивался в струе сухого воздуха. Одна из серий, «временная», состояла из образцов, время анодирования которых составляло $t = 2, 4, 8, 16$ и 32 мин при фиксированной плотности тока $J = 2 \text{ мА/см}^2$, а вторая, «токовая», серия получена при времени анодирования $t = 16$ мин и значениях плотности тока $J = 1, 2, 4, 8, 10 \text{ мА/см}^2$ (предел 10 мА/см^2 определялся используемым источником питания). В какой-то мере выбранные значения параметров для проведения процедуры анодирования Si для обеих се-

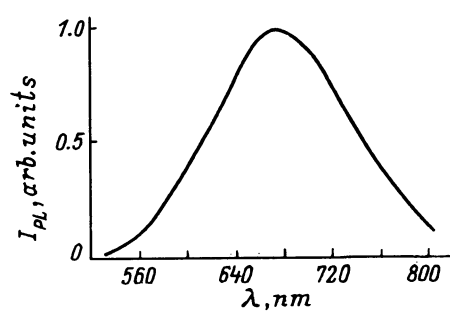


Рис. 1. Спектральная зависимость сигнала фотолюминесценции I_{PL} для образца ПК, сформированного при плотности тока $J = 8 \text{ mA/cm}^2$ и времени анодирования $t = 8 \text{ мин}$.

рий образцов условны, тем не менее они позволяют достаточно подробно проследить возникновение и характер изменений в свойствах ПК.

В процессе проведения исследований регистрировались спектры фотолюминесценции и оптические FTIR-спектры (поглощения и отражения) в широком диапазоне волновых чисел. Спектральные зависимости ФЛ были получены с помощью двойного монохроматора ДФС-24 с приемником ФЭУ-79 при начальном возбуждении стабилизированным аргоновым лазером (длина волны $\lambda = 457.9 \text{ нм}$, плотность мощности $P < 40 \text{ мВт/см}^2$, площадь 1 см^2). FTIR-спектры поглощения регистрировались с помощью быстросканирующего фурье-спектрометра IFS-113v («Bruker», Germany) в диапазоне $20\text{--}15000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением по волновым числам не хуже 1 см^{-1} .

На рис. 1 показан спектр ФЛ одного из образцов; для всех образцов спектры идентичны и отличаются друг от друга лишь по амплитуде сигнала I_{PL} . С учетом спектральной чувствительности ФЭУ-79 максимум ФЛ соответствует длине волны $\lambda = 690 \text{ нм}$, полуширина полосы составляет 0.33 эВ . На рис. 2, *a, b* приведены ИК спектры оптического поглощения для токовой серии в диапазоне волновых чисел

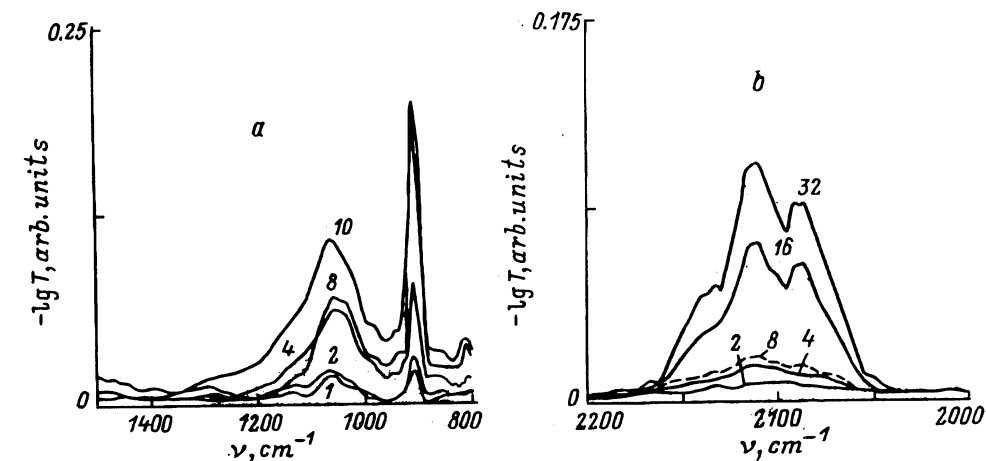


Рис. 2. Примеры спектральных зависимостей ИК поглощения в образцах ПК. *a* — токовая серия; время анодирования 16 мин, указаны плотности тока J , mA/cm^2 . *b* — временная серия; плотность тока анодирования 2 mA/cm^2 , указаны времена анодирования t , мин. T — оптическое пропускание.

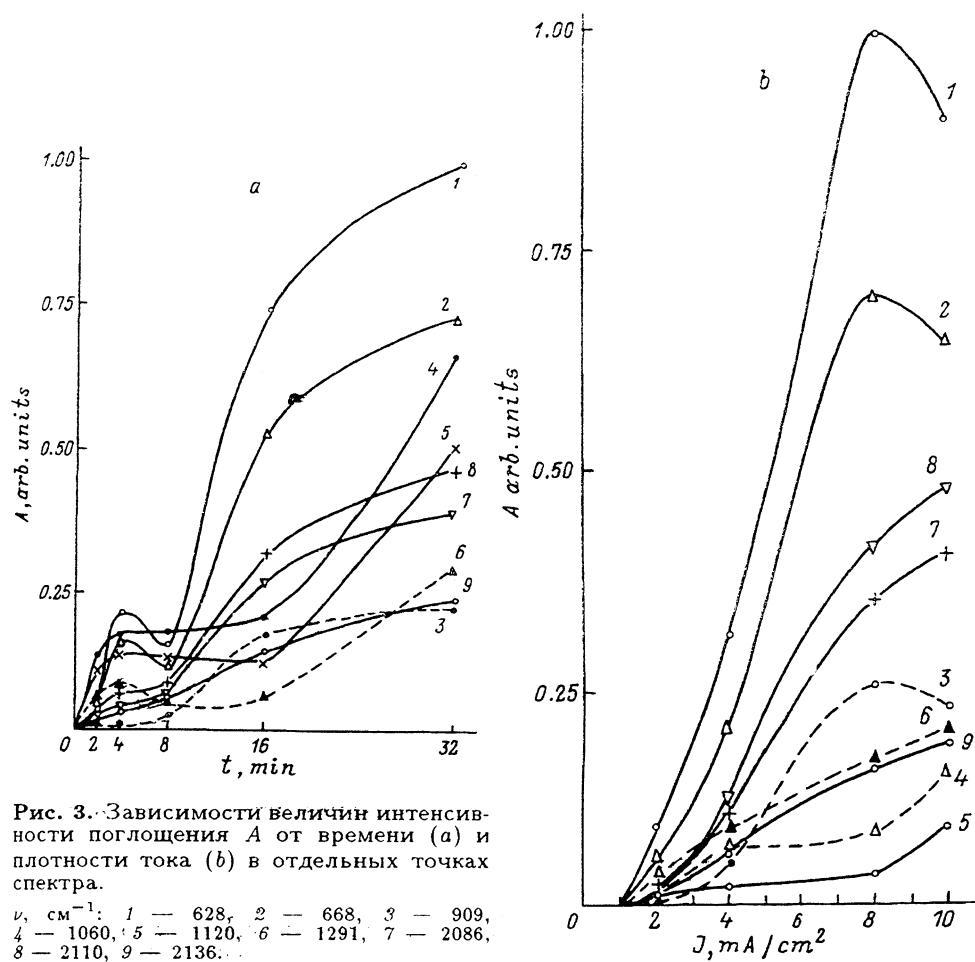


Рис. 3. Зависимости величин интенсивности поглощения A от времени (а) и плотности тока (б) в отдельных точках спектра.

ν , cm^{-1} : 1 — 628, 2 — 668, 3 — 909, 4 — 1060, 5 — 1120, 6 — 1291, 7 — 2086, 8 — 2110, 9 — 2136.

(ν) 2000–2200 cm^{-1} и временной серии в диапазоне 800–1500 cm^{-1} , полученные с разрешением 0.5 cm^{-1} . Из рисунков видно, что в спектрах присутствуют характерные для ПК полосы поглощения, идентифицируемые как поглощение на связях атомов водорода и кремния, Si-H₂ (2110 cm^{-1} — stretching mode); кислорода и кремния, Si-O-Si (1060 cm^{-1} — asymmetric stretching mode), и также видно, что интегральное поглощение для каждой из серий с увеличением дозы воздействия (плотности тока или времени экспозиции) возрастает. Следует подчеркнуть, что соотношение интенсивностей полос поглощения на химических связях не остается постоянным. Это видно из рис. 3, а, б, где приведены зависимости величины поглощения на отдельных частотах от времени и плотности тока для соответствующих серий образцов. Интересно, что на некоторых частотах значение поглощения может с изменением времени или плотности тока сначала увеличиваться, потом уменьшаться, а затем вновь расти, проявляя немонокотонный характер поведения. Это свидетельствует о том, что даже при простом увеличении длительности процесса анодирования априори нельзя счи-

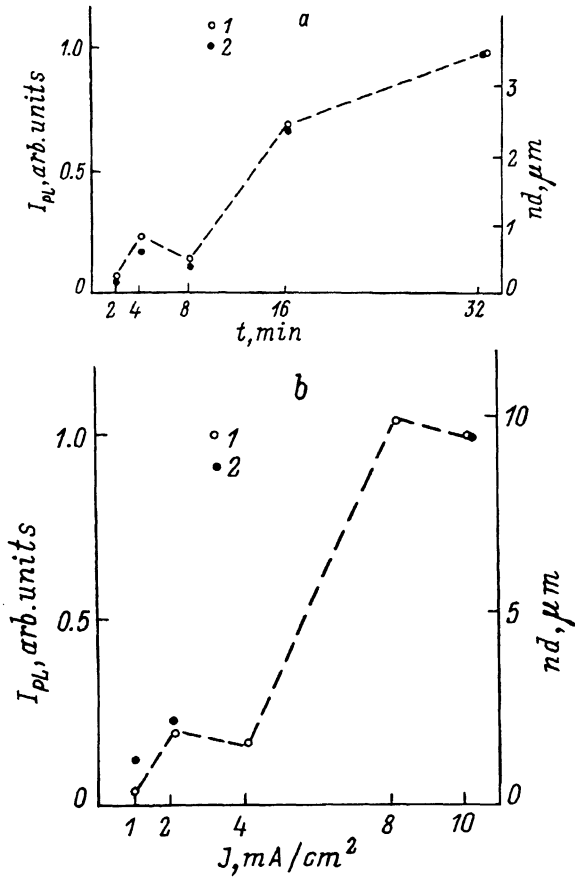


Рис. 4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции I_{PL} от времени анодирования t (а) и плотности тока J (б) (1 и штриховая линия). Приведены также значения nd (2), рассчитанные по положению интерференционных максимумов в спектрах отражения.

тать, что происходит аддитивное изменение параметров пленки ПК. Отмеченные выше особенности указывают на сложную картину протекания процессов роста ПК: либо изменяется количество связей на поверхности пор в ПК, либо они претерпевают взаимную трансформацию, что сказывается на их активности в ИК поглощении. Интересно отметить, что изменение интенсивности колебания Si-O-Si (1060 см^{-1}) явно не коррелирует с изменением поглощения на водородных связях.

На рис. 4, а, б приведены аналогичные зависимости интенсивности ФЛ в максимуме спектра и оптической плотности, nd (n — показатель преломления, d — толщина слоя ПК), как для временной, так и для токовой серий. Значения nd оценивались по положению интерференционных максимумов в спектрах отражения образцов. Для некоторых точек ввиду недостаточности четкой интерференционной картины данные по nd отсутствуют. Если теперь сравнить результаты, приведенные на рис. 4 и 5, то видно, что хорошо прослеживается связь между изменением интенсивности ФЛ и оптического поглощения в полосах 628 и 668 см^{-1} (Si-H, wagging modes) и значительно хуже для остальных

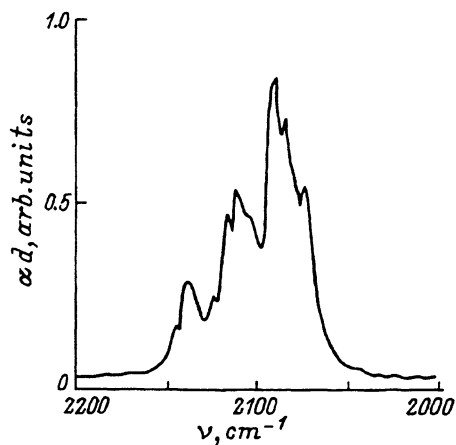


Рис. 5. ИК спектр коэффициента поглощения α на свободной пленке ПК, сформированной на пластине монокристаллического кремния типа КЭС-0.01 с ориентацией (111).

частот. Следует заметить, что указанные частоты ближе всего расположены к области энергий, соответствующей максимальной плотности состояний фоновых колебаний. Для токовой серии эта корреляция явно видна для значений $J = 8$ и 10 мА/см^2 и не так ярко выражена для меньших токов. Кроме того, как видно из рис. 4, наблюдается явная корреляция между интенсивностью ФЛ и значениями nd . Удивительно, что для $t = 8$ мин величина nd меньше, чем для $t = 4$ мин, в то время как поглощение на частотах 909 см^{-1} и 2086 см^{-1} возрастает при переходе от меньших доз к большим. Это свидетельствует о том, что либо существенно изменяется n , либо идет пересаживание Si. Таким образом, с одной стороны, интенсивность ФЛ пропорциональна поглощению в моде Si-H на 628 см^{-1} , а с другой — величине nd , т.е. количеству твердотельной фазы кремния в слое ПК (если оценивать, например, по соотношению Лорентца-Лоренца). Однако наличие поглощения в ПК при $\nu = 628 \text{ см}^{-1}$ не является достаточным условием появления сигнала ФЛ. Для сравнения на рис. 5 приведен спектр ИК поглощения в свободной пленке ПК (методика получения и свойства обсуждаются в работах [7,8]) с такой же ориентацией исходной подложки. Видно, что имеются в наличии все характерные полосы поглощения, в том числе и полоса при 628 см^{-1} , однако для этих пленок полностью отсутствует ФЛ (при тех же условиях наблюдения), т.е. наличие поглощения на водородных связях не является необходимым условием появления сигнала фотолюминесценции.

В заключение выделим основные результаты, полученные для двух серий образцов пористого кремния, изготовленных на КДБ-10 с ориентацией (111) по описанной выше методике:

- параметры пленок ПК априори не являются аддитивными по отношению ко времени анодирования и значениям плотности тока в процессе их получения;

- поглощение света на частотах, соответствующих энергии колебаний на связях Si-H_n и Si-O-Si, не остается постоянным и изменяется немонотонно;

- существует определенная корреляция между интенсивностью ФЛ, величиной поглощения в моде Si-H при 628 см^{-1} и оптической

плотностью пленок ПК; спектры ФЛ, однако, для всех исследованных образцов были идентичны и не зависели от режимов их получения;

— наличие полос поглощения в связях типа Si-H_n и Si-O-Si не является одновременно необходимым и достаточным условием появления сигнала ФЛ на образцах ПК; по-видимому, наличие ФЛ обусловлено определенной комбинацией (или различными комбинациями) микро-структуры в толще слоя и поверхностных состояний микрокристаллитов.

Таким образом, приведенные в статье результаты указывают на необходимость проведения дальнейших исследований в целях более детального изучения процессов формирования структуры пористого кремния и их взаимосвязи с фотолюминесцентными свойствами ПК.

Список литературы

- [1] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox, K.J. Nash, L.L. Taylor, P. Calcott, D. Brumhead, K.J. Marsh. *Proc. 21st Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Beijing, China, 1992) p. 558.
- [2] Y.H. Seo, H.-J. Lee, H.I. Jeon, D.H. Oh, K.S. Nahu, Y.H. Lee, F.-K. Suh, H.J. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1812 (1993).
- [3] M.B. Robinson, A.C. Dillon, D.R. Haynes, S.H. George. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1414 (1992).
- [4] J.H. Lavine, S.P. Sawan, Y.T. Shieh, A.J. Bellezza. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1099 (1993).
- [5] P.S. Searson, J.M. Macaulay, S.M. Prokes. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3373 (1992).
- [6] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**, N 8, R1 (1992).
- [7] В.А. Караванский, М.А. Качалов, А.П. Маслов, Ю.Н. Петров, В.Н. Селезнев, А.О. Шувалов. *Письма ЖЭТФ*, **67**, 229 (1993).
- [8] В.С. Днепровский, В.А. Караванский, В.И. Климов, А.П. Маслов. *Письма ЖЭТФ*, **57**, 394 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Infra-Red Spectroscopy and Photoluminescent Properties of Films of Porous Silicon: Effect of Forming Condition

A.I. Belogorokhov, L.I. Belogorokhova,† V.A. Karavansky, and A.N. Obrastzov†*

Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

* State Institute of Rare-Earth Metals, Moscow, Russia

† Moscow State University, Moscow, Russia