

©1995 г.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*В.А.Караванский, А.Н.Образцов**

Институт общей физики Российской академии наук,
117942, Москва, Россия

*Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119899, Москва, Россия

(Получена 31 мая 1993 г. Принята к печати 2 сентября 1994 г.)

Проведено исследование комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и коэффициента отражения света для слоев пористого кремния, полученных при различных режимах электрохимического травления. Обнаружены немонотонные зависимости оптической толщины пленок пористого кремния и интенсивностей фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света от продолжительности и величины плотности тока анодирования. Показано, что при превышении некоторой плотности тока характер линии спектра комбинационного рассеяния света качественно изменяется, а спектр фотолюминесценции не зависит от режимов формирования.

Фотолюминесцирующий нанопористый кремний (НПК) в настоящее время является объектом интенсивных исследований [1-3]. Обусловлено это, с одной стороны, перспективами его практического использования, а с другой — тем, что природа фотолюминесценции пористого кремния достоверно не установлена.

Такая ситуация объясняется, во-первых, большим разбросом экспериментальных условий получения исследованных образцов НПК (по опубликованным работам), поэтому нельзя заранее быть уверенным в идентичности природы и механизмов фотолюминесценции. Во-вторых, отсутствуют достаточно полные описания свойств даже отдельно взятых образцов, чтобы по ним можно было сделать определенные заключения о механизме фотолюминесценции в каждом конкретном случае. В-третьих, из-за недостаточной систематичности исследований не известны детальные зависимости свойств и структуры НПК от исходных условий, режимов получения и последующих процедур обработки. Следовательно, отсутствуют критерии для экстраполяции и сопоставления результатов, полученных для образцов НПК, отличающихся проводимостью исходной подложки, величиной плотности тока и временем травления, а также результатов, полученных при использовании электролитов с различной концентрацией.

Таким образом, для выяснения природы фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния необходимо как можно более полно исследовать свойства отдельных образцов НПК и их изменение при вариации условий и режимов получения по отдельно взятым параметрам.

В данной работе приводятся результаты исследований фотолюминесцентных свойств и комбинационного рассеяния света в НПК в зависимости от условий его получения, а именно при изменении длительности электрохимического травления и плотности тока анодирования (всего двух серий образцов) и при фиксировании всех остальных параметров.

Слой НПК изготавливались на пластинах марки КДБ-10 (кремний, легированный бором, с ориентацией (111), 10 Ом·см). Для анодирования использовалась фторопластовая двухкамерная электрохимическая ячейка (площадь рабочей области порядка 1 см²) с платиновыми электродами. Состав электролита: HF (49%):C₂H₅OH в соотношении 1:1. Процесс анодирования осуществлялся в темноте при комнатной температуре. Были изготовлены две серии образцов — серия А, с фиксированной плотностью тока анодирования $J = 2$ мА/см² и различными продолжительностями анодирования: 2, 4, 8, 16 и 32 мин (всего 5 образцов) и серия Б, с фиксированной длительностью анодирования $t = 16$ мин и различными плотностями токов: 1, 2, 4, 8 и 10 мА/см² (значение 10 мА/см² было предельным для используемого источника питания). После анодирования слой НПК промывался струей этанола и просушивался в потоке воздуха.

Измерения фотолюминесценции выполнялись на спектрофотометреДФС-24 с использованием излучения стабилизированного аргонового лазера (длина волны $\lambda = 457.9$ нм) для накачки и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 в качестве приемника. Спектр ФЛ регистрировался при комнатной температуре от всей поверхности НПК при накачке несфокусированным пучком света мощностью $P < 100$ мВт/см². Для устранения влияния характерных для пористого кремния процессов «стабилизации» интенсивности ФЛ перед измерениями образец НПК выдерживался в поле лазерного излучения 20 мин. Под стабилизацией понимается асимптотическое снижение под действием возбуждающего света интенсивности ФЛ к некоторому значению с характерными временами (3–5) мин. Для обеспечения возможности сравнения различных образцов по уровню интенсивности фотолюминесценции фиксировалась длина волны излучения, регистрируемого спектрофотометром, при этом настройка осуществлялась по максимуму сигнала ФЛ.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) производилась с помощью тройного монохроматора со спектральной шириной щели порядка 2 см⁻¹. Возбуждение КРС производилось аргоновым лазером на длинах волн 457.9, 488 и 514.5 нм. Для предотвращения чрезмерного нагрева образца излучением лазера использовалась цилиндрическая оптика таким образом, что размеры зондирующего лазерного пятна на поверхности были 1 × 0.02 мм², а плотность мощности лазерного излучения не превышала 200 Вт/см².

Кроме этого производилось измерение спектров отражения образцов в диапазоне длин волн (500–1000) нм при нормальном падении света.

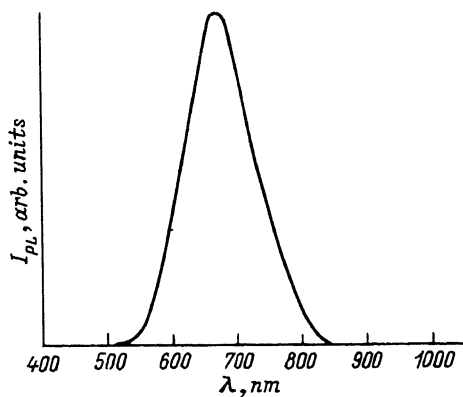


Рис. 1. Типичный спектр фотолюминесценции пористого кремния, полученный для образца, выращенного при плотности тока $J = 8 \text{ мА/см}^2$ и времени анодирования $t = 16 \text{ мин}$.

Различия в ФЛ для образцов серий А и Б касались только интенсивности, спектральные характеристики ФЛ при этом были идентичны. На рис. 1 представлен спектр ФЛ для одного из исследовавшихся образцов ($t = 16 \text{ мин}$, $J = 8 \text{ мА/см}^2$). Форма спектра скорректирована с учетом спектральной чувствительности использовавшегося ФЭУ-79. Максимум ФЛ расположен на длине волны $\lambda = 695 \text{ нм}$ (1.78 эВ), ширина спектра составляет примерно 0.33 эВ . Эти значения характерны для пористого кремния и приводятся во многих работах (см., например, [1]).

На рис. 2 и 3 приводятся нормированные по интенсивности спектры КРС, полученные при возбуждении лазером с $\lambda = 514.5 \text{ нм}$. Показанные на рис. 2 спектры соответствуют образцам, полученным при различной плотности тока в процессе анодирования (серия Б): 1 мА/см^2 (а), 4 мА/см^2 (б), 10 мА/см^2 (с). При это время анодирования составляло 16 мин. На рис. 3 приведены спектры КРС для образцов, анодированных при плотности тока 2 мА/см^2 (серия А) в течение 2 мин (а), 8 мин (б) и 32 мин (с). На обоих рисунках для сравнения показаны также спектры исходных кремниевых пластин (рис. 2, d и рис. 3, d).

Для образцов серии А линия КРС почти не отличается по положению, форме и ширине от линии КРС для объемного кремния. В то же время для образцов из серии Б отмечается заметная асимметрия линий при плотностях тока свыше 8 мА/см^2 и кроме того, максимум линии сдвигается в низкочастотную сторону. Аналогичные результаты были получены и на длине волны 457.9 нм возбуждающего лазера.

Следует отметить, что к аналогичному сдвигу в низкочастотную сторону спектра и асимметричному уширению линий КРС приводило также повышение температуры образцов пористого кремния за счет поглощения лазерного излучения. Поэтому во всех наших экспериментах мощность возбуждающего КРС излучения выбиралась таким образом, чтобы надежно исключить разогрев образцов. Зарегистрированные в этих условиях смещение положения и изменение формы линии КРС могут быть обусловлены так называемым пространственным ограничением фононов [4]. В соответствии с моделью этого явления, развитой в ряде работ [5-7], к изменению спектров КРС, аналогичному наблюдаемому нами, может приводить ограничение размеров кристаллитов кремния до величины ($50-100$) Å.

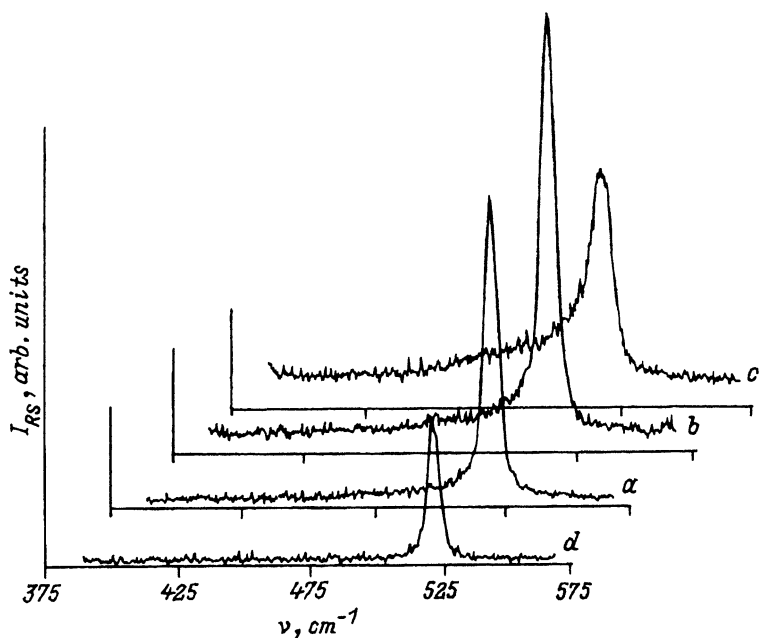


Рис. 2. Спектры КРС образцов пористого кремния, полученных при анодировании в течение $t = 16$ мин с плотностью тока J , mA/cm^2 : $a - 1$, $b - 4$, $c - 10$; d — спектр исходной пластины Si. Длина возбуждающего света 514.5 нм.

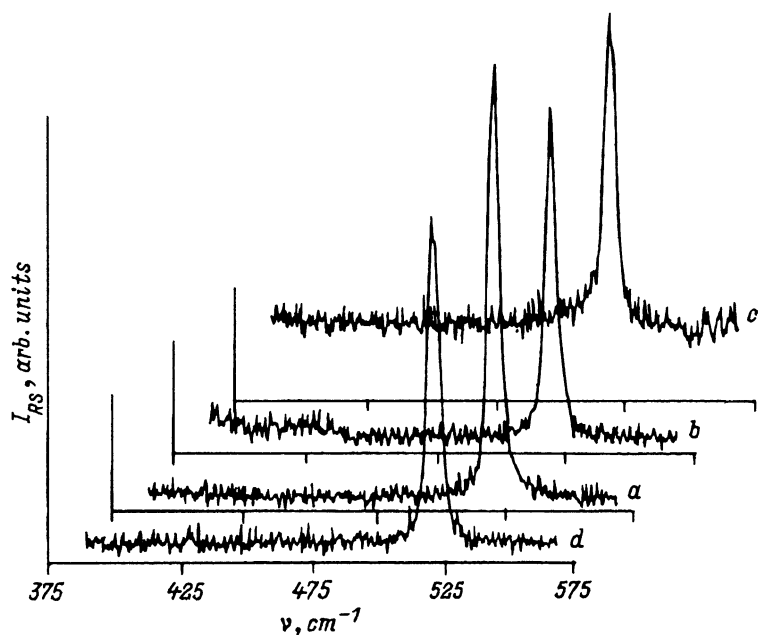


Рис. 3. Спектры КРС образцов пористого кремния, полученных при анодировании с плотностью тока $J = 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в течение t , мин: $a - 2$, $b - 8$, $c - 32$; d — спектр исходной пластины Si. Длина возбуждающего света 514.5 нм.

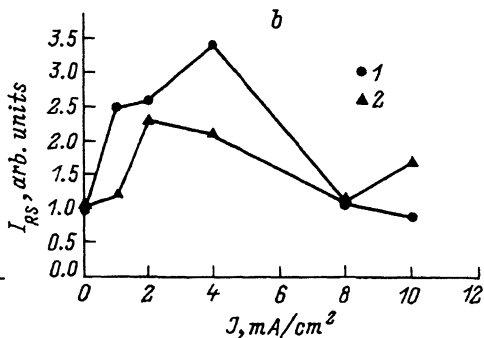
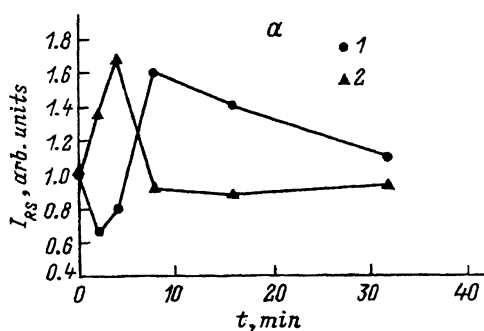


Рис. 4. Зависимости интенсивности КРС I_{RS} в пористом кремнии: а — от времени анодирования t , б — от величины плотности тока анодирования J для лазерных линий 514.5 нм (1) и 457.9 нм (2).

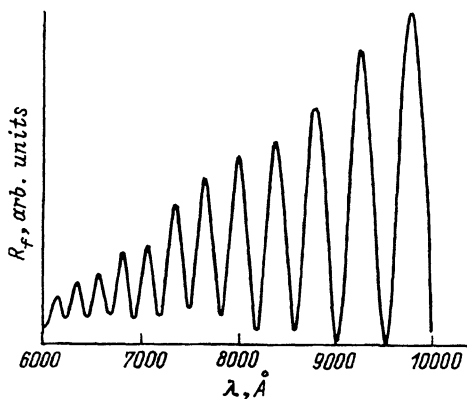


Рис. 5. Типичная спектральная зависимость коэффициента отражения света для пористого кремния, полученная для образца, выращенного при плотности тока $J = 10$ mA/cm^2 и времени анодирования 16 мин.

Наиболее заметным изменением в комбинационном рассеянии света в пористом кремнии по сравнению с монокристаллическими пластинами была интенсивность линии КРС. На рис. 4 показаны зависимости интенсивности КРС (I_{RS}) исследовавшихся образцов от времени t (4, а) и плотности тока J (4, б) анодирования для обеих использовавшихся для возбуждения лазерных линий (514.5 и 457.9 нм). Эти зависимости носят немонотонный характер и, что особенно интересно, интенсивность КРС увеличивается по сравнению с монокристаллической пластиной.

Одной из возможных причин этого может быть изменение (уменьшение) коэффициента отражения света от пленки пористого кремния. Для проверки этого обстоятельства были проведены измерения коэффициента отражения света при нормальном падении. Результаты этих измерений для одного из исследовавшихся образцов приводятся на рис. 5. Оказалось, что спектральная зависимость коэффициента отражения имеет вид, характерный для интерференции в тонкой пластинке [8]. Различные образцы характеризовались аналогичными кривыми, отличающимися расстоянием между максимумами в спектральной зависимости коэффициента отражения, что, очевидно, было обусловлено толщиной пленки пористого кремния.

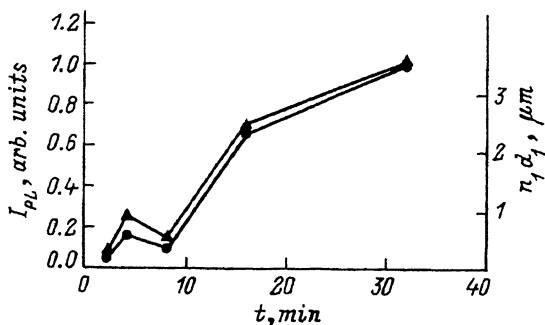


Рис. 6. Зависимость интенсивности ФЛ I_{PL} и оптической толщины пленки пористого кремния $n_1 d_1$ от времени анодирования t для образцов, выращенных при плотности тока $J = 2 \text{ мА/см}^2$.

Данные этих измерений подтверждают наше предположение о взаимосвязи в экспериментах по КРС интерференции света с интенсивностью линий. Как видно из рис. 4, зависимости интенсивности КРС от тока и времени анодирования имеют максимумы в различных точках, соответствующих различным оптическим толщинам пленки НПК. Интерференционные эффекты могут приводить к появлению «тонкой структуры» и в спектрах ФЛ, как это наблюдалось в работе [9]. Однако в литературе приводятся и другие трактовки аналогичных особенностей ФЛ, которые появляются при температурах ниже 100 К [10,11]. В наших экспериментах, выполненных при комнатной температуре, тонкая структура в спектрах ФЛ НПК не наблюдалась.

Ярко выраженный интерференционный характер отражения от пленки НПК (рис. 5) свидетельствует о слабом поглощении в ней в указанном диапазоне длин волн. В этом случае для определения оптических параметров пленки можно воспользоваться известными результатами для пленки на поглощающей подложке, например [12]:

$$R_f = \frac{g_1^2 + g_2^2 + h_2^2 + A}{1 + g_1^2 (g_2^2 + h_2^2) + A},$$

где

$$g_1 = \frac{1 - n_1}{1 + n_1}, \quad g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}, \quad h_2 = \frac{2n_1 k_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2},$$

$$A = 2g_1 g_2 \cos 2\gamma_1 + 2g_1 h_2 \sin \gamma_1, \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{L},$$

n_1 , d_1 — показатель преломления и толщина пленки НПК, n_2 , k_2 — показатели преломления и поглощения подложки соответственно.

Видно, что положения экстремумов R_f определяется значениями $n_1 d_1$. Используя известные значения n_2 и k_2 для кремния и полагая, что вдали от края поглощения величина n_1 для НПК слабо зависит от λ , были определены значения $n_1 d_1$ в зависимости от времени анодирования (рис. 6, шкала справа). На этом же графике приводятся данные по измерению интенсивности ФЛ. Сравнение двух кривых показывает, во-первых, их корреляцию, и, во-вторых, немонотонный ход зависимости.

Можно предположить, что интенсивность ФЛ пропорциональна количеству твердофазного кремния в слое НПК, так как величина n пропорциональна, в приближении Максвелла-Гарнета [13], доле оставшегося вещества. Причины уменьшения величины $n_1 d_1$ при больших длительностях анодирования для некоторых точек зависимости не совсем понятны, и такое уменьшение может быть объяснено только снижением скорости роста слоя НПК при одновременном увеличении пористости пленки (или даже переосаждением кремния из электролита с эффективным уменьшением значения $n_1 d_1$). Здесь следует отметить, что детальные исследования инфракрасных спектров поглощения этих образцов указывают на монотонный рост поглощения, например, на колебаниях Si-H (scissor mode, 628 см^{-1}) для этих точек в образцах серии А [14]. Таким образом, простое изменение длительности процесса анодирования при фиксированных всех остальных характеристиках процесса может приводить к немонотонному изменению характеристик пленки НПК. В то же время характер зависимости интенсивности КРС и ФЛ для одних и тех же образцов качественно отличается.

Таким образом, в данной работе представлены результаты исследований ФЛ, КРС и спектров отражения света двух серий образцов, изготовленных по единой процедуре на кремниевых подложках марки КДБ-10 ориентации (111) с вариациями длительности и плотности токов анодирования, которые сводятся к следующему:

- интенсивность фотолюминесценции в целом возрастает с ростом времени и плотности тока анодирования и имеет, по-видимому, тенденцию к насыщению в пределе больших толщин пленок нанопористого кремния. Форма спектров ФЛ при этом остается практически неизменной;

- на начальном этапе формирования пленок НПК (для малых значений длительности процесса анодирования) наблюдается немонотонное изменение оптической толщины пленки, что свидетельствует о временных изменениях в характере сопровождающих анодирование процессов при фиксированных режимах травления;

- интенсивность сигнала КРС существенно зависит от режима получения пленки НПК и практически не коррелирует с поведением ФЛ, причем наблюдается его увеличение по отношению к сигналу КРС от монокристаллического кремния от 2 до 3.5 раз;

- положение и форма линии КРС при выбранной плотности тока практически не зависят от длительности анодирования, оставаясь симметричными, со сдвигом максимума меньше 1 см^{-1} ;

- изменение плотности тока (при неизменной длительности анодирования) приводит к качественным изменениям в спектрах КРС: при малых плотностях токов форма линии практически симметрична, а положение максимума не изменяется, начиная с плотности тока 8 мА/см^2 явно наблюдается появление низкочастотного крыла в области $500\text{--}510 \text{ см}^{-1}$ со сдвигом максимума также в низкочастотную сторону.

- [1] X. Chen, D. Uttamchandani, C. Tragger-Cowan, K.P. O'Dohnel. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 92 (1993).
- [2] G. Bomchil, A. Halimaoui, I. Sagnes, P.A. Badoz, I. Berlesier, P. Perret, B. Lambert, G. Vincent, L. Carchery, J.L. Regolini. *Appl. Surf. Sci.*, **65/66**, 394 (1993).
- [3] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Cavrilenko. *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, **283**, 197 (1993).
- [4] И.И. Решина, Е.Г. Гук. *ФТП*, **27**, 728 (1993).
- [5] J.S. Lannin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **141**, 233 (1992).
- [6] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [7] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [8] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. [Пер. с англ. под ред. А. Мотулевич (М., Наука, 1973)].
- [9] G.W. t'Hooft, Y.A.R.R. Kessener, G.L.J.A. Rikken, A.H.J. Venhuizen. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2344 (1992).
- [10] N.S. Averkiev, V.M. Asnin, A.B. Churilov, I.I. Markov, N.E. Mokrousov, A.Yu. Silov, V.I. Stepanov. *JETP. Lett.*, **55**, 631 (1992).
- [11] M. Rosenbauer, H. Fuchs, M. Stutzmann. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 565 (1993).
- [12] M.C. Gupta. *Appl. Optics.*, **27**, 954 (1988).
- [13] I. Webman, J. Jortner, M.H. Cahen. *Phys. Rev. B*, **15**, 5712 (1977).
- [14] A.I. Belogorochov, L.I. Belogorochova, V.A. Karavanskii. *Phys. Low-Dimension. Struct.* (Abstracts 1st Int. Conf., Chernogolovka, Dec. 7-10,1993) p. 122.

Редактор Т.А. Полянская

Raman scattering and photoluminescence of porous silicon

*V.A. Karavansky, A.N. Obraztsov**

General Physics Institute of Russian Academy of Science, Moscow

*Nuclear Physics Institute, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow

Raman scattering, photoluminescence and optical reflectivity of porous silicon layers prepared under different regimes of electrochemical etching were studied. The dependence of the optical thickness of the porous silicon layers as well as that of photoluminescence and Raman scattering intensities on the duration and current density of anodization was found to be nonmonotonous. It was shown that photoluminescence spectra were independent of the pre-treatment and the character of Raman scattering spectrum varied at the current density exceeding a certain value.