

Фотоакустическая спектроскопия пористого кремния

© А.Н. Образцов, Х. Окуши*, Х. Ватанабе*, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Электротехническая Лаборатория, Цукуба, Япония

(Получена 13 июня 1996 г. Принята к печати 10 сентября 1996 г.)

Представлены результаты исследования оптического поглощения в пленках пористого кремния в диапазоне $300 \div 1500$ нм с помощью фотоакустической спектроскопии. Обнаружено, что обусловленный пористым слоем край фундаментального поглощения для исследованных образцов находится в диапазоне от 350 до 500 нм. Из зависимости фотоакустического сигнала от частоты модуляции света определено, что теплопроводность пористого кремния составляет $0.25 \cdot 10^{-3}$ Вт/см · град.

1. Введение

Потенциальная возможность использования пористого кремния (*por-Si*) для изготовления оптоэлектронных устройств (см., например, [1]) привлекает внимание исследователей с момента обнаружения уникальных свойств этого материала [2,3]. Однако до настоящего времени природа наиболее примечательных из свойств *por-Si* — сдвига в коротковолновую сторону (по отношению к величинам, характерным для кристаллического кремния) края фундаментального поглощения и фотолюминесценции — не установлена окончательно. Существующие модели приписывают этому явлению различные взаимоисключающие объяснения, в том числе: квантово-механические эффекты, связанные с пространственным ограничением электронов; наличие в слое пористого кремния силоксеновых и поликремниевых соединений; проявление "хвостов" плотности состояний в запрещенной зоне кремния и др. (см. обзор [4]). Таким образом, несмотря на огромное количество работ, посвященных *por-Si*, сохраняется необходимость его дальнейшего исследования.

Одними из наиболее важных, как с практической, так и с фундаментальной точек зрения, свойств пористого кремния являются его оптические свойства, и особенно оптическое поглощение. Как правило, для измерения спектров оптического поглощения используются свободные пленки *por-Si*, получаемые посредством резкого увеличения тока на заключительной стадии процесса электрохимического формирования пленки [5], травлением кремниевой подложки в растворе NaOH [6] или с помощью других методов (см. обзор [7]). Однако отделение пористой пленки от кремниевой подложки может существенно изменить свойства *por-Si*. В то же время литературные данные об оптическом поглощении, полученные с использованием неразрушающих методов исследования, ограничены всего несколькими работами [8,9].

В данной статье представлены результаты исследования слоев *por-Si* с помощью метода фотоакустической (ФА) спектроскопии, аналогичного использованному в работах [8,9]. Более совершенная экспериментальная техника, применяемая нами, позволила не только подтвердить основные выводы предыдущих исследователей,

но и получить новые экспериментальные данные об оптическом поглощении в диапазоне от 300 до 1500 нм, а также из зависимости фотоакустического эффекта от частоты модуляции света (в диапазоне от 45 до 1500 Гц) оценить теплопроводность *por-Si*.

2. Экспериментальные условия

Слои *por-Si* изготавливались на пластинах кремния марки КДБ-10 (кремний, легированный бором, с ориентацией (100), с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом · см). Для обеспечения хорошего омического контакта перед анодированием на обратную сторону пластин наносился слой алюминия (вакуумное напыление с последующим вжиганием при температуре 400° С). Состав использовавшегося электролита: HF(50%) : C₂H₅OH в соотношении 1:1. Процесс анодирования осуществлялся в темноте при комнатной температуре с плотностью тока 30 мА/см² в течение 5 мин. После электрохимической обработки образцы промывались в этаноле и просушивались на воздухе. Для стабилизации свойств пористого кремния образцы перед началом измерений выдерживались на воздухе в течение нескольких недель.

Толщина пористого слоя приготовленных образцов, измеренная с помощью оптической и электронной микроскопии, составляла около 15 мкм. Пористость определялась с помощью гравиметрических измерений и составляла около 80%.

Измерения фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в пористых пленках проводились в стандартных условиях [10] с использованием излучения линии 488 нм аргонового лазера.

Для получения ФА спектров в диапазоне от 300 до 1500 нм использовался модернизированный спектрометр фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001). Амплитуда ФА сигнала от чувствительного микрофона, помещенного в измерительную ячейку, заполненную воздухом, регистрировалась при комнатной температуре. Свет ксеноновой лампы мощностью 1 кВт проходил через монохроматор и модулировался механическим прерывателем с частотой в диапазоне от 40 до 1500 Гц. При записи спектров шаг сканирования составлял 4 нм при ширине щели монохроматора 2 мм, что

соответствовало спектральной ширине 8 нм в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах спектра и 32 нм в инфракрасном (ИК) диапазоне. Для учета спектрального распределения интенсивности использовавшегося источника света проводилась нормировка всех ФА спектров на спектр ксеноновой лампы, регистрировавшийся с помощью пироэлектрического детектора одновременно с записью ФА спектров. Эффективность такой нормировки была подтверждена измерением ФА спектров аморфного углерода (carbon black standart). В соответствии с литературными данными [11] этот материал характеризуется спектром поглощения, аналогичным спектру поглощения "абсолютно черного тела".

3. Результаты и их обсуждение

Приготовленные образцы *por-Si* имели оптически гладкую поверхность, однородную по площади коричневую окраску. Типичный спектр фотолюминесценции ($I_{PL}(\lambda)$) образцов, показанный на рис. 1 штриховой линией, подобен описанным ранее [10,12]. Максимум линии фотолюминесценции находился при комнатной температуре вблизи 750 нм. Полуширина линии составляла примерно 200 нм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света также были типичными для таких пленок и представляли собой асимметричные линии, сдвинутые на 2 см^{-1} в низкочастотную сторону относительно линии 520 см^{-1} , характерной для кристаллического кремния. Как указывалось ранее, такой вид спектров КР может быть объяснен с помощью модели пространственного ограничения фононов и свидетельствует о наличии в пористом слое частиц кремния со средним размером $4 \div 5 \text{ нм}$ [7,10,12].

Сплошными линиями на рис. 1 показаны спектральные зависимости амплитуды ФА сигнала ($I_{FA}(\lambda)$), измеренные при частоте модуляции 45 Гц для *por-Si* и исходной пластины Si (кривые 1 и 2 соответственно). Учитывая, что экспериментальные условия для пластин

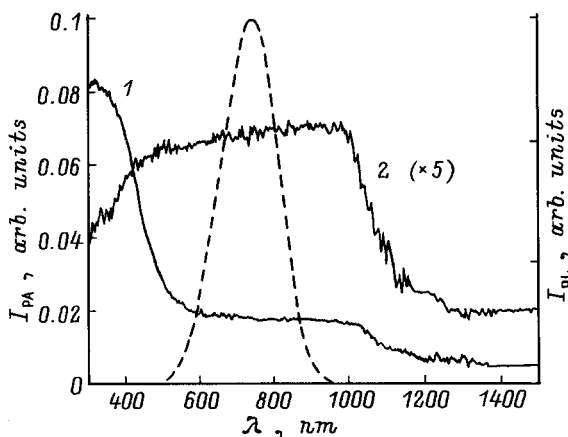


Рис. 1. ФА спектры слоев пористого кремния (1) и кристаллической подложки Si (2) при частоте модуляции света 45 Гц. 2 — масштаб увеличен в 5 раз. Штриховая линия — спектр фотолюминесценции для того же образца пористого кремния.

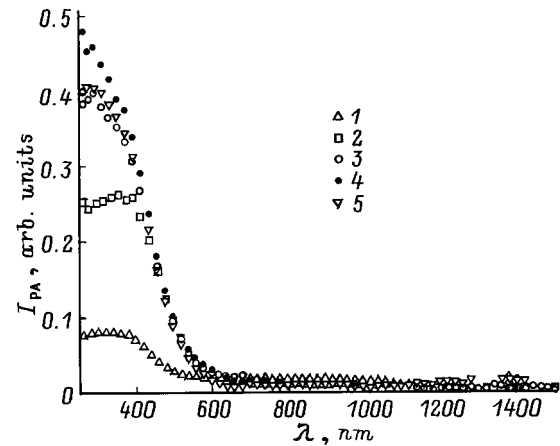


Рис. 2. ФА спектры пористого кремния, полученные при различных частотах модуляции света, Гц: 1 — 45, 2 — 275, 3 — 500, 4 — 1000, 5 — 1500. Для наглядности приведены только 20% экспериментальных точек.

Si и образцов *por-Si* были практически идентичными, соответствующие ФА спектры могут сравниваться не только по форме, но и по абсолютным значениям ФА сигнала и, следовательно, коэффициента поглощения света.

В ФА спектрах *por-Si* (см. рис. 1, кривая 1) отчетливо видны две особенности, свидетельствующие о значительном изменении величин коэффициента поглощения света в районе $400 \div 500$ и $1050 \div 1150 \text{ нм}$, соответствующие, очевидно, краю фундаментального поглощения в пленке пористого кремния и в монокристаллической подложке. Это подтверждается фактическим совпадением амплитуды ФА сигнала для исходной пластины Si (рис. 1, кривая 2) и для образцов *por-Si* (рис. 1, кривая 1) в ИК диапазоне. В обоих случаях наблюдается резкое уменьшение амплитуды ФА сигнала для света с энергией квантов, близкой к ширине запрещенной зоны кремния (1.1 эВ). Ход спектральной зависимости ФА сигнала для кристаллического кремния в УФ и видимой частях спектра обусловлен, очевидно, изменением коэффициента отражения, увеличение которого приводит к уменьшению доли света, поглощаемой в образце, а значит, и к уменьшению амплитуды ФА сигнала [13]. Эти спектральные особенности находятся в хорошем соответствии с известными оптическими свойствами кремния [14].

Увеличение частоты модуляции света приводило к относительному уменьшению ФА сигнала, связываемого с поглощением света в кристаллическом кремнии (рис. 2). Как известно, эффективная толщина образца, которая определяет амплитуду фотоакустического сигнала, совпадает с длиной термодиффузии и равна $\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$, где ω — частота модуляции света, $\alpha = k/\rho C$ — коэффициент температуропроводности, k — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, C — удельная теплоемкость материала образца [11]. При относительно невысоких частотах (до 700 Гц) длина термодиффузии в пористом кремнии не превышает

толщины пористого слоя (для наших образцов 15 мкм) и получаемый ФА сигнал определяется поглощением света как в пленке *por-Si*, так и в кристаллической подложке. При частотах выше 700 Гц длина термодиффузии в пористом кремнии становится меньше толщины пленки и, как следствие, в ФА спектрах полностью исчезает особенность, связываемая с поглощением света в кристаллической подложке.

Приведенные на рис. 2 спектры иллюстрируют высказанные соображения. Некоторое снижение амплитуды сигнала при частотах выше 1 кГц может быть обусловлено изменением свойств пористого кремния по толщине пленки: уменьшение доли безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда или относительное увеличение отражения и рассеяния света в приповерхностных слоях пористой пленки [8].

Полученные нами экспериментальные данные (пористость 80%, длина термодиффузии $\mu = 15$ мкм для частоты модуляции $\omega = 700$ Гц) и табличные данные для кремния (плотность $\bar{\rho} = 2.328$ г · см⁻³, $C = 0.7$ Дж/г · град [15]) позволяют оценить величину коэффициента теплопроводности для пористого кремния как $k = 0.25 \cdot 10^{-3}$ Вт/см · град. Эта величина оказывается на 3 порядка меньше, чем коэффициент теплопроводности кристаллического кремния (1.5 Вт/см · град) и даже более чем на порядок меньше коэффициента теплопроводности кварца SiO₂ (0.014 Вт/см · град) [15]. Приведенная оценка подтверждается описанными ранее экспериментами по комбинационному рассеянию света, в ходе которых был обнаружен значительно больший нагрев образцов пористого кремния лазерным излучением по сравнению с кристаллическим кремнием [7,10,12]. Очевидно, что этот параметр *por-Si* (теплопроводность) сильно зависит от пористости пленки и имеет важное значение с точки зрения его практического использования.

Интересной особенностью полученных нами ФА спектров является относительно "резкий" край фундаментального поглощения, соответствующий пористому кремнию. Спектральные зависимости, описываемые в литературе (см., например, [5–7,16]), указывают на более "плавное" изменение коэффициента поглощения практически во всем видимом диапазоне. Такое различие может быть обусловлено способом приготовления образцов для исследования. Как правило, даже при использовании методов, аналогичных ФА спектроскопии, [16,17] используются пленки, полученные посредством отделения пористого слоя от подложки. В ходе процедуры отделения пленки, а также при ее последующем окислении на воздухе могут происходить существенные изменения в свойствах *por-Si*, которые проявляются в изменении оптических характеристик. Так, например, значительные изменения фотолюминесцентных свойств *por-Si* в результате отделения пленки от подложки были описаны в работе [5].

Таким образом, использованная в данной работе методика фотоакустической спектроскопии, благодаря ее

неразрушающему характеру, позволила получить принципиально новые данные о спектральной зависимости коэффициента поглощения слоев пористого кремния.

В заключение авторы выражают признательность Международному фонду Мацумае (The International Matsumae Foundation) за выделение стипендии А.Н. Образцову для проведения исследований в Электротехнической Лаборатории (Цукуба, Япония), благодаря чему стало возможным появление данной работы.

Список литературы

- [1] W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski. *J. Luminesc.*, **57**, 341 (1993).
- [2] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [3] V. Lehmann, U. Gosele. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [4] S.M. Prokes. *Interface*, **4**, 341 (1994).
- [5] Y.H. Xie, M.S. Hybertsen, W.L. Wilson, S.A. Ipril, G.E. Carver, W.L. Brown, E. Dons, B.E. Weir, A.R. Kortan, G.P. Watson, A.J. Liddle. *Phys. Rev. B*, **49**, 5386 (1994).
- [6] E. Massone, A. Foucaran, J. Camassel. *J. Luminesc.*, **57**, 51 (1993).
- [7] D.J. Lockwood. *Sol. St. Commun.*, **92**, 101 (1994).
- [8] G. Amato, G. Spagnolo, L. Boarino, R. Gavioso, G. Benedetto. *J. Physique IV, Col. 7*, **4**, C7 (1994).
- [9] Б.С. Бродин, И.В. Блонский, В.А. Тхорик. *Письма ЖТФ*, **20**, 41 (1994).
- [10] A.N. Obraztsov, V.G. Pirogov, V.Yu. Timoshenko, Th. Ditrich. *Phys. Low-Dim. Structur.*, **2**, 95 (1994).
- [11] A. Rosencwaig. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley&Sons, 1980) p. 95.
- [12] В.А. Караванский, А.Н. Образцов. *ФТП*, **29**, 582 (1995).
- [13] H. Tokumoto, M. Tokumoto, T. Ishiguro. *J. Phys. Soc. Japan.*, **50**, 602 (1981).
- [14] H.W. Verleur. *J. Opt. Soc. Amer.*, **58**, 1356 (1968).
- [15] H.W. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley&Sons, 1981) p. 850.
- [16] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik. *J. Luminesc.*, **57**, 271 (1993).
- [17] A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 130 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoacoustical spectroscopy of porous silicon

A.N. Obraztsov, H. Okushi*, H. Watanabe*, V.Yu. Timoshenko

Moskow State University, 119899 Moskow

*Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, Japan

Abstract Optical absorption of porous silicon films was studied by photoacoustical spectroscopy at 300 ÷ 1500 nm. The fundamental absorption edge of porous layer for investigated samples was obtained in the range of 350 to 500 nm. Thermal conductivity of porous silicon was found from the dependence of the photoacoustical signal on the light modulation frequency to be equal $0.25 \cdot 10^{-3}$ W/cm · grad.