

Поглощение света и фотолюминесценция пористого кремния

© А.Н. Образцов, В.А. Караванский*, Х. Окуши†, Х. Ватанабе†

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

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

†Электротехническая лаборатория, Цукуба,
305 Ибараки, Япония

(Получена 15 января 1998 г. Принята к печати 10 февраля 1998 г.)

Представлены результаты исследования комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, отражения и поглощения света в слоях пористого кремния, полученных электрохимическим травлением монокристаллических пластин. На основании анализа экспериментальных данных делается вывод о множественном характере центров, ответственных за излучательную и безызлучательную рекомбинацию в этом материале. Экспериментальные данные указывают на однородное распределение тех центров, максимум оптического возбуждения которых находится в сине-зеленой области спектра, в отличие от центров, область эффективного возбуждения которых соответствует красной спектральной области. Эффективность излучательной рекомбинации последних повышается в тонком приповерхностном слое пленки пористого кремния.

Введение

Различные наноструктурированные материалы привлекают в последние годы пристальное внимание исследователей в силу необычности их свойств. Одним из характерных примеров таких материалов являются слои пористого кремния (ПК), получаемые обычно с помощью электрохимического травления кристаллических пластин и представляющие собой разделенные порами частицы кремния размерами в несколько нанометров [1,2]. Отличительной особенностью ПК является значительный сдвиг края фундаментального поглощения света в коротковолновую сторону по отношению к кристаллическому Si и наличие интенсивной люминесценции в видимой области спектра [2,3]. Для объяснения оптических свойств ПК было выдвинуто несколько взаимоисключающих моделей (см., например, обзоры [2–5]). Однако, несмотря на интенсивные исследования, природа этих особенностей ПК до сих пор остается окончательно не установленной, что является следствием, в частности, значительного отличия в свойствах ПК, полученных даже при незначительно отличающихся параметрах электрохимического процесса [1–5] или условий хранения [6,7] и т. п.

Высокая чувствительность ПК к различным воздействиям делает очень важной проблему выбора экспериментальных методов его исследования. Ранее была показана эффективность метода фотоакустической (ФА) спектроскопии для исследования оптического поглощения в слоях пористого кремния [8]. В настоящей работе этот метод использовался для исследования специально подготовленной серии образцов ПК совместно с анализом спектров отражения света и фотолюминесценции.

Приготовление образцов и методы измерения

Исследованные в данной работе образцы ПК изготавливались на пластинах кремния марки КДБ-10 (кремний, легированный бором, с ориентацией (100) и удельным сопротивлением $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Для анодирования использовалась фторпластовая двухкамерная электрохимическая ячейка (площадь рабочей области около 1 см^2) с платиновыми электродами. Состав электролита: $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1. Процесс анодирования осуществлялся при комнатной температуре в темноте. Были изготовлены слои ПК, различающиеся плотностью тока анодирования (от 5 до 80 мА) и временем анодирования (от 1 до 12 мин). После анодирования образцы промывались струей этанола и просушивались в потоке воздуха. Все образцы до проведения измерений были выдержаны на воздухе при нормальных условиях в течение одного месяца.

Фотоакустические измерения проводились с помощью модернизированного ФА спектрометра фирмы "Princeton Applied Research Corporation" (Model 6001). Спектральные зависимости для амплитуды и фазы ФА сигнала регистрировались в диапазоне от 200 до 1500 нм с шагом 4 нм при спектральной ширине выделявшегося решеточным монохроматором пучка света 8 нм для ультрафиолетового (УФ) и видимого света и 32 нм в инфракрасном (ИК) диапазоне. Для учета спектральных характеристик использовавшегося источника света (ксеноновая лампа сверхвысокого давления мощностью 1 кВт) все амплитудные спектры нормировались на ФА спектр, зарегистрированный для углеродной сажи (carbon black), для которой спектральная зависимость поглощения может

считаться эквивалентной спектру абсолютно черного тела [9]. С помощью механического прерывателя осуществлялась модуляция света с частотой в пределах $20 \sim 5000$ Гц. Исследуемые образцы помещались в изготовленную из нержавеющей стали герметично закрываемую ячейку, заполненную воздухом при атмосферном давлении.

С использованием входящих в состав ФА спектрометра ксеноновой лампы и решеточного монохроматора проводились также измерения отражательной способности образцов при нормальном падении света. При этом в качестве нормировочного спектра использовалась измерявшаяся с помощью пироэлектрического детектора зависимость интенсивности света, прошедшего через монохроматор, от длины волны.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью спектрометра U1000 (Jobin Ivon) в сочетании с аргоновым лазером (линия 488 нм) и спектрометра Renishaw в сочетании с гелий-неоновым лазером (линия 633 нм). Оба спектрометра были оборудованы микрофотометрическими приставками, что обеспечивало микропозиционирование образцов и позволяло проводить измерения при размере зондирующего лазерного пятна на поверхности образца около 1.5 мкм. Наблюдение КРС и ФЛ проводилось в стандартной геометрии, когда лазерный пучок и рассеянный свет или излучение люминесценции направлены вдоль нормали к поверхности кремниевой подложки, а также на поперечном сколе образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Приготовленные образцы ПК имели оптически гладкую однородную поверхность. Измеренная с помощью оптического микроскопа на поперечном сколе образцов толщина слоя ПК зависела от плотности тока и длительности анодирования и изменялась в пределах от 5 до 15 мкм. В области фундаментального оптического колебания кремния (частота $\nu = 520.5 \text{ см}^{-1}$) всех исследованных образцов присутствовала интенсивная линия КРС (см. рис. 1). Асимметричная форма этой линии и ее сдвиг в низкочастотную сторону по сравнению со спектрами КРС исходного Si обычно объясняют эффектом пространственного ограничения фононов, который наблюдается для кристаллитов кремния размером в несколько нанометров. Спектральный профиль этой линии, рассчитанный в соответствии с указанной моделью [5] для кристаллитов кремния размером 2, 3.5 и 9 нм, показан сплошными кривыми на рис. 1 вместе с экспериментально полученными спектрами КРС (точки) слоев ПК, выращенных при токе 60 (кривая 1), 30 мА (кривая 2) с длительностью процесса анодирования 100 с и исходной пластины кремния (кривая 3). Кривая 1 на рис. 1 соответствует пленке ПК толщиной $d = 12$ мкм, имеющей во всей серии исследованных образцов наиболее сильное

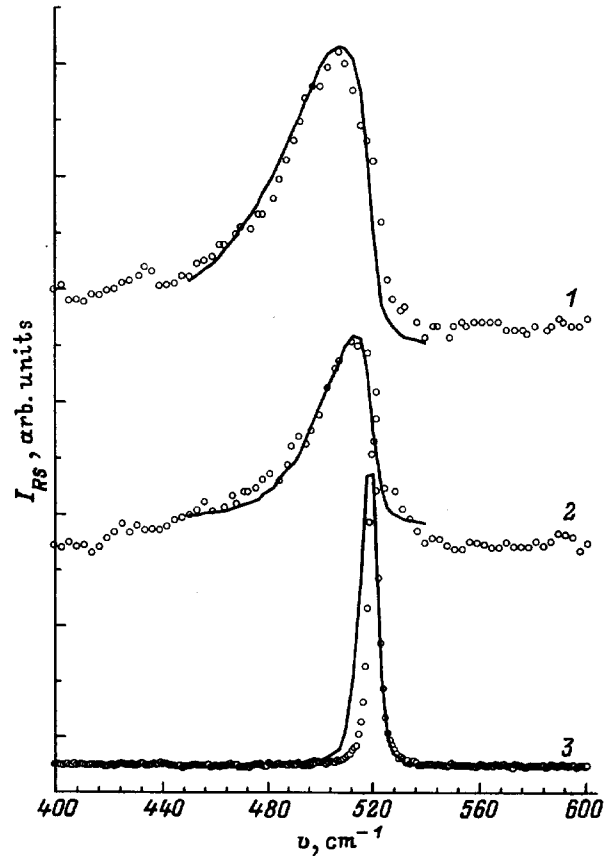


Рис. 1. Характерные примеры спектров КРС $I_{RS}(\nu)$ для образцов пористого кремния, полученных при электрохимическом травлении в течение 100 с при токе 60 (1) и 30 мА (2), а также спектр КРС исходной пластины кремния (3). Сплошной линией показана форма линии КРС, рассчитанная в соответствии с моделью пространственного ограничения фононов [5] для частиц кремния размером 2, 3.5 и 9 нм соответственно.

отличие в спектре КРС от спектра исходной пластины кремния. Это позволяет сделать вывод о том, что размер частиц кремния в исследованных пленках ПК находится в диапазоне от 9 до 2 нм.

Описанные особенности спектров КРС наблюдались при использовании как аргонового (линия 488 нм), так и гелий-неонового (линия 633 нм) лазеров. Однако во втором случае спектральное положение линии КРС попадало в область интенсивной фотолюминесценции ПК, как это видно из рис. 2, где в качестве примера представлены спектры ФЛ, $I_{PL}(\lambda)$, полученные для нескольких из исследованных образцов (линия КРС кремния отмечена звездочкой).

Из рис. 2 следует, что в спектральной форме полосы ФЛ наблюдаются ярко выраженные особенности, которые имеют вид периодической модуляции колоколообразного профиля зависимости $I_{PL}(\lambda)$ с разным периодом для образцов, приготовленных при отличающихся условиях. При этом спектры ФЛ имели близкую форму для близких по толщине пористого слоя образцов. Толщина

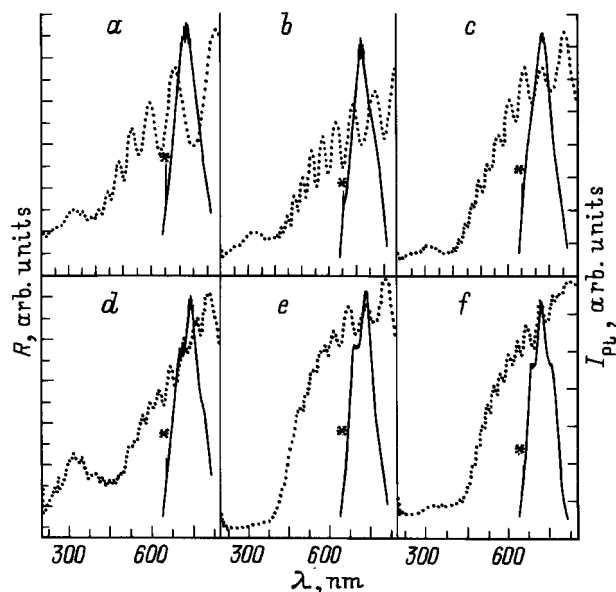


Рис. 2. Характерные примеры спектров отражения света $R(\lambda)$ (точечная линия) и спектров ФЛ $I_{PL}(\lambda)$ (сплошная линия), измеренных при возбуждении с помощью He-Ne-лазера (633 нм) для слоев ПК, полученных анодированием. Режим анодирования — ток, мА/время, с: *a* — 15/100, *b* — 30/100, *c* — 60/60, *d* — 15/240, *e* — 80/60, *f* — 60/100. Толщина слоя ПК составляла 5 (*a*), 7 (*b*), 9 (*c*), 12 (*d, e*), 15 (*f*) мкм.

ПК определялась в свою очередь током и длительностью анодирования — ср. спектры на рис. 2, *d, e*.

Очевидная корреляция спектральной формы полосы ФЛ и толщины пористого слоя была подтверждена измерениями спектров отражения света, $R(\lambda)$, которые показаны на рис. 2 точечной линией. Осциллирующий характер этих зависимостей указывает на интерференцию света в тонкой пленке ПК. Используя известные значения для толщины пленки ПК (*d*) и спектральное положение соседних интерференционных максимумов и минимумов (λ_1 и λ_2), мы определили показатели преломления ПК с помощью формулы: $2nd = \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)$. Полученные значения n (в интервале от 1.65 до 1.75 для диапазона 700 ÷ 800 нм) согласуются с результатами других исследований [2,5]. Сравнение спектров, представленных на рис. 2, показывает, что имеется хорошее совпадение положения максимумов в спектрах отражения и ФЛ.

Как показали прямые измерения ФЛ, проведенные для образцов, полученных при раскалывании кремниевой пластины со слоем ПК, люминесцентные свойства ПК сильно изменялись для областей пленки, расположенных на различном расстоянии от ее внешней поверхности. Подробное обсуждение результатов этих измерений проводится в работе [10], здесь мы отметим только, что интенсивность ФЛ уменьшалась на 2 порядка при переходе от приповерхностной области пленки ПК к областям на границе раздела с кристаллическим кремнием. Так же как и в экспериментах, описанных в работе [10], использование для возбуждения ФЛ вместо линии 633 нм

гелий-неонового лазера, света с большей энергией квантов (линия 488 нм аргонового лазера) приводило практически к полному исчезновению зависимости интенсивности ФЛ от локализации зондирующего лазерного пятна на поверхности поперечного скола образцов. Более того, для линии 488 нм относительная амплитуда обусловленных интерференцией осцилляций в спектре ФЛ была значительно меньше, чем для He-Ne-лазера при сравнимых по интенсивности лазерных пучках. Амплитуда этих осцилляций быстро уменьшалась с ростом интенсивности лазерного излучения, при этом отличия в форме спектров ФЛ для образцов, полученных при различных токах и длительностях анодирования, становились несущественными.

К сожалению, у нас не было технической возможности для измерения спектров возбуждения ФЛ, было замечено только, что при использовании линии 488 нм интенсивность ФЛ, регистрируемая стандартным образом в направлении нормали к базовой плоскости образца, была значительно выше, чем для линии 633 нм при той же мощности лазерного пучка. Это указывает на снижение эффективности возбуждения ФЛ для света с меньшей энергией квантов и согласуется с известными данными о спектре возбуждения ФЛ (см., например, [5]). Кроме этого экспериментальные данные позволяют предположить, что центры ФЛ, расположенные на внешней поверхности пленки ПК и в ее внутренней части, имеют различные спектры возбуждения и эффективность излучательной рекомбинации. Такие различия приводят к тому, что при использовании гелий-неонового лазера наблюдается люминесценция только от тонкой приповерхностной части пленки. Возникающая при этом интерференционная осцилляция в спектре ФЛ имеет достаточно высокий контраст. При увеличении энергии квантов возбуждающего света или его интенсивности ФЛ возрастает вследствие увеличения числа фотовозбужденных центров и, возможно, вследствие роста квантовой эффективности их рекомбинации [11]. Одновременно снижается контраст интерференционных осцилляций, так как источник света (ФЛ) оказывается распределенным по всей толщине пленки.

Перейдем к рассмотрению результатов исследования оптического поглощения в ПК, проводившегося с помощью метода фотоакустической спектроскопии. На рис. 3 показано несколько характерных спектральных зависимостей амплитуды ФА сигнала $A_{PA}(\lambda)$, которая пропорциональна количеству тепла, выделяющегося в исследуемом материале вследствие поглощения света. Таким образом, зависимости $A_{PA}(\lambda)$ характеризуют спектральное поведение коэффициента поглощения, приводящего только к безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей [8,9]. Соответствующее спектрам на рис. 3 поведение коэффициента поглощения типично для пленок ПК, полученных при указанных выше условиях анодирования [2,5,8]. Эти спектральные зависимости регистрировались при частоте модуляции света 90 Гц. Для всех исследованных образцов амплитуда ФА сигнала

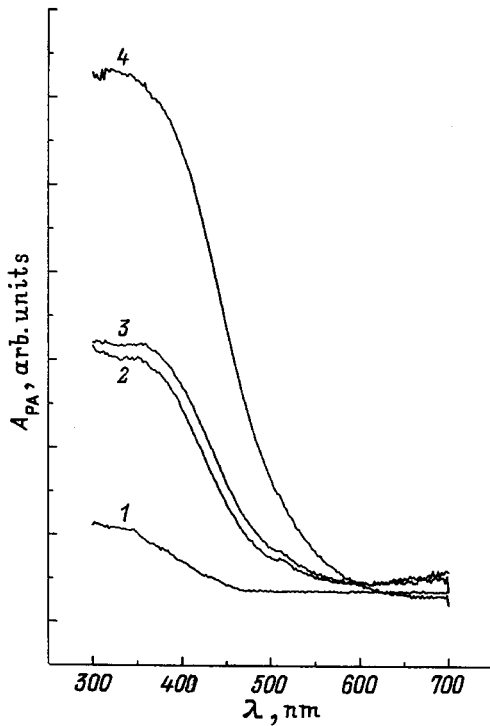


Рис. 3. Характерные спектральные зависимости амплитуды фотоакустического сигнала $A_{PA}(\lambda)$, измеренные при частоте модуляции света 90 Гц слоев ПК, полученных анодированием. Режим анодирования — ток, мА/время, с: 1 — 15/100, 2 — 15/240, 3 — 5/720, 4 — 30/100.

на длине волны более 600 нм не превышала уровня шума. В сине-зеленой области спектра поглощение света было значительно больше, что проявлялось в увеличении амплитуды ФА сигнала. Сопоставление данных ФА измерений с параметрами процесса анодирования и толщиной полученных пленок ПК показало, что спектральная зависимость ФА сигнала определялась в основном толщиной слоя ПК и была примерно одинаковой для пленок равной толщины, но полученных при различной плотности токов.

При увеличении частоты модуляции до 1350 Гц и выше спектральная форма амплитудной зависимости ФА сигнала практически не изменялась, как это видно из рис. 4 (кривые 1 и 3). Как известно, основной вклад в ФА сигнал вносит свет, поглощаемый в пределах длины термодиффузии $\mu = (\alpha/\pi\tilde{\nu})^{1/2}$ (где $\alpha = k/\rho C$, k — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, C — удельная теплоемкость, $\tilde{\nu}$ — частота модуляции света) [9], величина которой быстро уменьшается с увеличением частоты модуляции. Поэтому сохранение спектральной формы зависимости $A_{PA}(\lambda)$ при изменении частоты модуляции света означает однородность пленок ПК с точки зрения оптического поглощения.

Фаза ФА сигнала, определяемая как разность фаз модулированного светового пучка и акустического сигнала, измеряемого в данном случае с помощью микрофона,

зависит от времени распространения теплового возмущения в исследуемом образце. При высоких частотах модуляции света эта временная задержка минимальна, так как длина термодиффузии, определяющая протяженность области, где выделяется практически все тепло, создающее акустический сигнал, минимальна. Более того, из-за чрезвычайно низкой теплопроводности эта длина для ПК оказывается, очевидно, меньше эффективной глубины проникновения света [8]. Соответственно, при высокой частоте модуляции форма спектральной зависимости фазового сигнала $\Phi_{PA}(\lambda)$ близка к амплитудной спектральной зависимости (рис. 4 кривые 3 и 4).

Для низких частот длина термодиффузии, а значит, и время распространения теплового возмущения в пленке ПК увеличиваются. Это увеличение тем больше, чем больше глубина, на которую свет проникает в исследуемый образец, т.е. чем меньше коэффициент поглощения света. В результате амплитудные и фазовые спектральные зависимости для частоты модуляции 90 Гц имеют заметное различие, которое увеличивается с ростом длины волны света (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4). Одно-

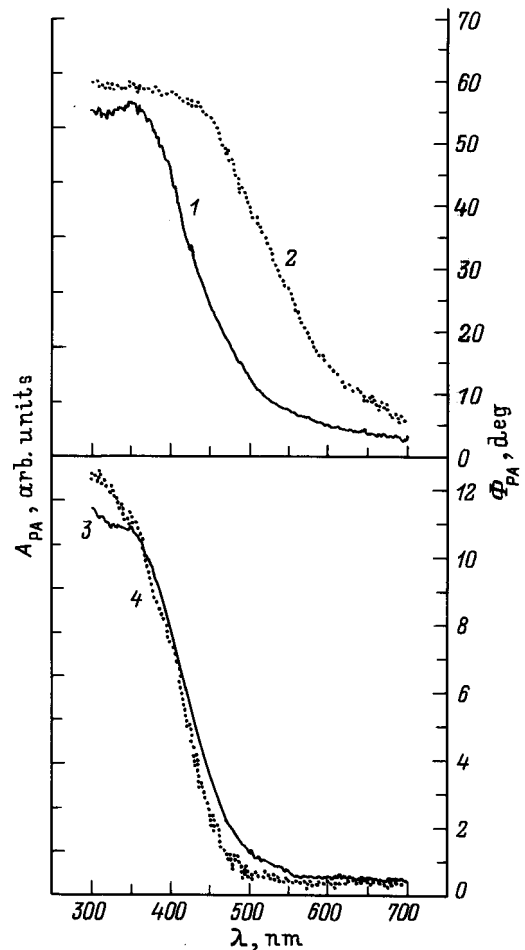


Рис. 4. Амплитудные ($A_{PA}(\lambda)$) и фазовые ($\Phi_{PA}(\lambda)$) спектры образца ПК, полученного при анодировании в течение 100 с при токе 60 мА. 1, 3 — $A_{PA}(\lambda)$; 2, 4 — $\Phi_{PA}(\lambda)$. Частота модуляции, Гц: 1, 2 — 90, 3, 4 — 1350.

временно такой ход спектральной зависимости $\Phi_{PA}(\lambda)$ подтверждает наше предположение о наличии поглощения света в длинноволновой области спектра, вплоть до 800 нм, хотя величина коэффициента поглощения в этом диапазоне относительно невелика, как это следует из амплитудных спектров $A_{PA}(\lambda)$.

Заключение

Таким образом, данные, полученные с помощью фотоакустической спектроскопии, показывают, что пленки ПК имеют примерно одинаковую по толщине эффективность поглощения света в сине-зеленой области спектра, в то время как в длинноволновой области коэффициент поглощения света имеет тенденцию к увеличению для областей ПК, находящихся во внутренних слоях пленки. В то же время люминесцентные свойства ПК имеют заметно иной характер и, если для возбуждения используется относительно длинноволновое излучение (633 нм), наибольшая эффективность ФЛ отмечается на внешней поверхности пористого слоя. Принимая во внимание, что фотоакустический эффект обусловлен только той частью поглощаемого света, которая преобразуется в тепло, можно предположить, что в системе центров, определяющих ФЛ (или каналов передачи возбуждения к ним), имеется различие по спектра возбуждения. При этом рекомбинационные свойства тех центров, наибольшая эффективность возбуждения которых соответствует сине-зеленой области спектра, распределены относительно равномерно по всей толщине пленки, в то время как центры, поглощающие свет в красной спектральной области, имеют более высокую эффективность излучательной рекомбинации (или низкую эффективность безызлучательной рекомбинации) в тонкой приповерхностной области. Этот вывод согласуется с представлениями о множественном характере центров ФЛ в ПК, подтверждающимися большим количеством экспериментальных результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект 97-1073), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 95-02-04510 и 95-02-04450) и Научно-технической программы "Фундаментальная спектроскопия".

Авторы благодарят Н.Н. Мельника и М.Е. Козлова за содействие в измерении спектров КРС и ФЛ. Один из авторов (А.Н.О.) выражает искреннюю признательность Международному Фонду Мацумае за финансовую поддержку, позволившую выполнить ряд исследований, представленных в данной работе.

Список литературы

- [1] V. Lehman, U. Gosele. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [2] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, А.М. Евстигнев, Э.Б. Каганович. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, вып. 27, 3 (1994).
- [3] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [4] S.M. Prokes. *Electrochem. Soc. Interface*, **4**, 41 (1994).
- [5] Y. Kanemitsu. *Phys. Rep.*, **263**, 1 (1995).
- [6] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 639 (1992).
- [7] Chi-Huei Lin, Si-Chen Lee, Yang-Fang Chen. *J. Appl. Phys.*, **75**, 7728 (1994).
- [8] А.Н. Образцов, Х. Окуши, Х. Ватанабе, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **31**, 629 (1997).
- [9] A. Rosenzweig. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley&Sons, 1981) p. 850.
- [10] А.Н. Образцов, В.А. Караванский, Х. Окуши, Х. Ватанабе. *Поверхность*, № 1, 64 (1998).
- [11] E. Bustarret, M. Ligeon, I. Mihalcescu, J. Oswald. *Thin Sol. Films*, **255**, 234 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical absorption and photoluminescence of porous silicon

A.N. Obraztsov, V.A. Karavanskii*, H. Okushi†, H. Watanabe†

Moscow State University, Physics Department, 119899 Moscow, Russia

*Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, 117942 Moscow, Russia

†Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, 305 Ibaraki, Japan

Abstract Optical reflection and absorption, Raman scattering studies and photoluminescence of porous silicon layers fabricated by electrochemical treatment of monocrystalline silicon wafers are reported. On the base of analysis of the experimental findings, we deduce on the multiple character of the centers responsible for the radiative and non-radiative recombination in this material. The obtained results point to the homogeneous distribution of the centers with the optical excitation maximum lying in the blue-green spectral range, contrary to those effectively excited by the red range of spectrum. The efficiency of the radiative recombination of the latters increases within a thin near-surface layer of the porous silicon.