

©1995 г.

ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Е.В.Астрова, А.А.Лебедев, А.Д.Ременюк, Ю.В.Рудь

Физико-технический институт им. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 8 декабря 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Исследовано полное поглощение в спектральной области от 0.5 до 1.2 мкм и от 2.5 до 25 мкм и фотоактивное поглощение в области 0.5 ÷ 1.2 мкм, а также фотолюминесценция в отделенных от подложки пленках пористого кремния. Показано, что для большинства исследованных образцов край поглощения описывается завысимостью, характерной для непрямых межзонных переходов.

Наблюдаемое отсутствие корреляции между энергетическим положением края поглощения и полосы фотолюминесценции объясняется тем, что поглощение излучения происходит внутри нанокристаллов пористого кремния, а фотолюминесценция исходит из тонкой химической пленки на его поверхности.

Наиболее популярной моделью, объясняющей видимую люминесценцию пористого кремния (ПК), является следующая: свет накачки поглощается в объеме наноразмерных структур, а излучательная рекомбинация происходит на их поверхности [1-3].

Другая гипотеза основана на том, что люминесцирующей субстанцией является химическое соединение типа силосена, возникающее на поверхности кремния или пористого кремния при электрохимической обработке. В этом случае фотолюминесценция (ФЛ) обусловлена внутримолекулярными переходами [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования полного и фотоактивного поглощения и ФЛ в отделенных от подложки пленках ПК с целью получить информацию о механизме ФЛ в ПК.

Образцы

Исследования выполнены на свободных пленках ПК. Удельное сопротивление и ориентация пластин кремния, на котором они были изготовлены, приводятся в табл. 1. Пояснения к табл. 1 приведены на рис. 1. В таблице даны также толщины пленок и положение максимумов ФЛ при комнатной температуре. Пленки 2-7 были получены

Таблица 1. Параметры исследованных образцов

№ образца	Удельное сопротивление Ом·см (проводимость p -типа)	Ориентация	Толщина образца, мкм	Положение максимума ФЛ, эВ
1	1	(100)	15	1.67
2	Эпитаксиальный слой 2.5 подложка 0.005 (рис. 1,а)	(111)	40	2.14 и 1.8
3	Эпитаксиальный слой 2.5 подложка 0.005 (рис. 1,а)	(111)	30	1.78
4	0.07	(111)	10	1.67
5	Эпитаксиальный слой 2.5 подложка 0.005 (рис. 1,а)	(111)	70	1.95
6	1	(111)	45	1.67
7	2	(100)	70	2.15

аналогично исследованным в [5]. Образец 1 выращен на пластине с заранее вытравленными «колодцами» (рис. 1, *b*) (анизотропное травление в щелочи). При анодировании кремний дна колодцев (участок 3 на рис. 1, *b*) полностью превращался в ПК.

Контроль толщины ПК в колодцах образца 1 осуществлялся по сколу под микроскопом. Площадь пленок 2–7 составляла 0.63–1 см².

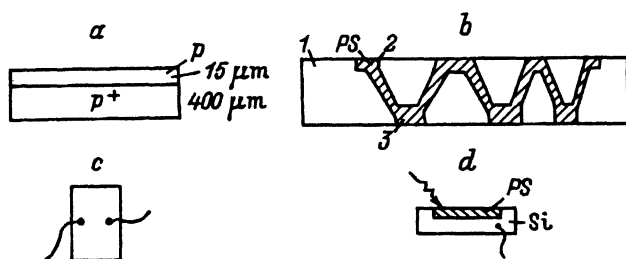


Рис. 1. Структура образцов: *a* — исходная структура для изготовления образцов 2, 3 и 5, *b* — пластина кремния с вытравленными до изготовления образца ПК 1 «колодцами». Заштрихованы участки ПК: *o* — пленка свободного ПК с паяными контактами, *d* — гетероструктура ПК-Si.

Измерения спектров поглощения в диапазоне энергий квантов 1.1–2.75 эВ выполнены с помощью монохроматора SPM-2, Carl Zeiss Jena. Образцы при измерении находились в монохроматическом пучке. Коэффициент поглощения α определялся из формулы

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

где T — прозрачность образца, R — коэффициент отражения, d — толщина образца.

Формула (1) предполагает нормальное падение света на образец и отсутствие слоев с другими оптическими свойствами.

Спектры ИК поглощения измерялись на двулучевом ИК спектрометре. Спектры ФЛ получены при возбуждении ПК Ag^+ лазером с $h\nu = 2.7$ эВ [5].

Результаты и их обсуждение

1. *Край поглощения и фотолуминесценция.* На рис. 2 показаны спектры прозрачности для четырех образцов (остальные не приводятся, чтобы не перегружать рисунок). Для сравнения приведен также спектр прозрачности кремния с толщиной 10 мкм, взятый из [6]. Обращает на себя внимание высокая прозрачность части образцов при $h\nu < 1.2$ эВ, достигающая величины 0.82. Прозрачность образца 1, измеренная при энергиях излучения ниже энергии края поглощения, равна 0.8 для участка чистого ПК, 0.52 для участка чистого кремния (точка 1 на рис. 1, b) и 0.67 для участка ПК на кремниевой подложке (точка 2 на рис. 1 b).

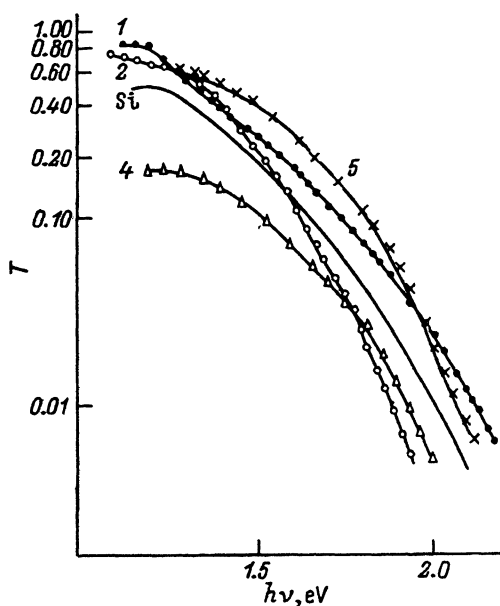


Рис. 2. Зависимость прозрачности ПК от энергии фотонов. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Исходя из $T = 0.8$ для ПК без подложки и предполагая $\alpha = 0$, получим по формуле (1) $R_{PS} = 0.11$, что соответствует показателю преломления ПК $n_{PS} = 1.89$. Использование $n_{ps} = 1.89$ приводит к пропусканию ПК на подложке, равному 0.57 при $\alpha = 0$, что существенно меньше экспериментального значения — 0.67.

Чтобы согласовать эти величины прозрачности мы предполагаем, что на поверхности свободного ПК с обеих сторон, а на поверхности ПК, находящегося на подложке, с верхней стороны находится тонкая пленка вещества, обладающего необходимыми для просветления кремния и ПК оптическими параметрами [7]. Показатель преломления самого ПК при этом близок к n для кремния. Это предположение согласуется с результатами Jin-Yi-xin и др., доложенными недавно на конференции по оптическим свойствам наноструктур в Сендаи [8]. Возможно, что эта пленка состоит из соединения типа силосена, как предполагается в [4].

На рис. 3 показаны спектры поглощения свободного ПК, построенные в масштабе $\sqrt{\alpha h\nu} = f(h\nu)$. Коэффициент поглощения вычисляется из прозрачности по формуле (1). Следует отдавать себе отчет в том, что свободный ПК является в оптическом отношении достаточно сложным объектом. Как упоминалось в [5], свободная пленка ПК имеет слоистую структуру, от которой легко отслаиваются чешуйки. Поэтому возможно, что толщина поглощающего слоя по площади образца не является постоянной. При реальном разбросе толщин это может привести к занижению величины коэффициента поглощения в области сильного поглощения на величину $< 10\%$. Нельзя исключить также многократные отражения и рассеяние света на чешуйках, что приведет к небольшой, слабо зависящей от энергии излучения, систематической ошибке при измерении прозрачности. Небольшой вклад при реальной интенсивности падающего света в ошибку при определении α может внести также ФЛ, возбуждаемая этим светом. При расчете α предполагалось, что $R = 0.3$, как для кремния. Отметим, что численное значение R , используемое при расчете α , не влияет ни на спектральный ход, ни на величину отсечки по оси $h\nu$.

Как видно из рис. 3, экспериментальные точки неплохо ложатся на прямые, несмотря на возможность указанных ошибок, что свидетельствует о непрямом характере оптических переходов в ПК. Для образца 1 спектр практически точно совпадает со спектром для кремния [6]. Экстраполяция зависимости к $\alpha = 0$ дает ширину запрещенной зоны от 1.12 до 1.45 эВ. Следует отметить, однако, что встречаются также образцы, не рассматриваемые в данной работе, с экспоненциальной зависимостью $\alpha = f(h\nu)$, что говорит либо о значительной разупорядоченности в ПК, либо о большом разбросе по размерам нанокристаллитов [5].

На тех же образцах свободного ПК были измерены спектры ФЛ. Часть из них показана на рис. 4 вместе со спектрами поглощения. Как видно из рис. 4, корреляция между положением края поглощения и положением полосы ФЛ отсутствует. Аналогичное явление наблюдалось в [2] и авторы объясняют это в рамках теории квантового уширения тем, что в ФЛ наиболее существенный вклад дают кристаллиты меньших размеров, имеющих в ПК, тогда как поглощение излучения происходит во всех кристаллитах. Причем больший вклад в поглощение

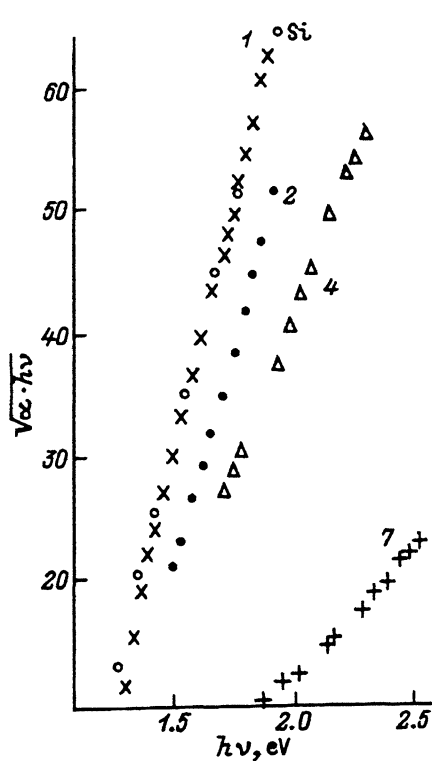


Рис. 3. Зависимость $\sqrt{\alpha \cdot h\nu}$ от энергии фотонов. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

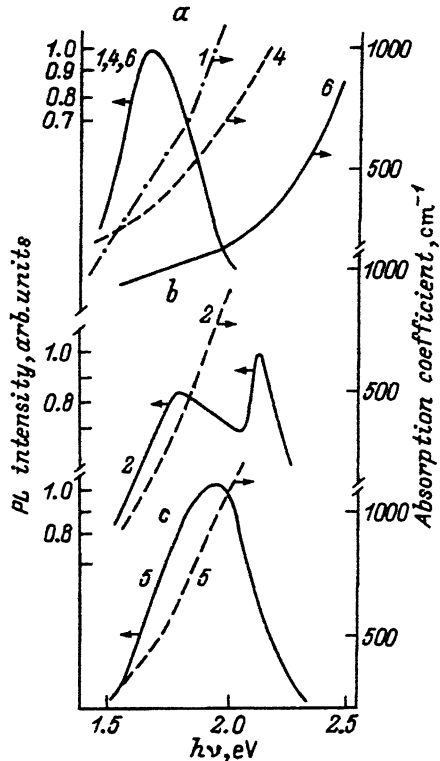


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЛ (левая шкала) и коэффициента поглощения (правая шкала) от энергии фотонов. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

дают кристаллиты больших размеров, и для того, чтобы обеспечить зависимость $\sqrt{\alpha h\nu} \sim h\nu$ должны преобладать кристаллиты с размерами, превышающими 5 нм [9].

На рис. 4, б также показана некоррелированность положения полосы ФЛ и края поглощения. Интенсивная ФЛ наблюдается здесь при энергиях фотонов, значительно превышающих энергию края поглощения ПК, что трудно согласовать со схемой рекомбинационных уровней, предложенных в [1] и предполагающих, что возбуждение носителей заряда происходит внутри кристаллитов, а излучательная рекомбинация через поверхностные состояния с энергией, меньшей чем E_g .

Нам представляется, что поглощение действительно происходит в объеме пористого кремния и сдвиг края поглощения обусловлен квантовыми эффектами, связанными с малыми размерами кристаллитов, из которых состоит ПК. Источником люминесценции является тонкий слой вещества, имеющий сложный химический состав, возможно, типа силиксена. Этот же слой обеспечивает просветление образцов ПК.

2. ИК поглощение. Для образцов 4 и 6 с совпадающими спектрами ФЛ, а также для кремния, из которого был изготовлен образец 6, были измерены спектры поглощения в ИК области от 2.5 до 25 мкм. Спектр

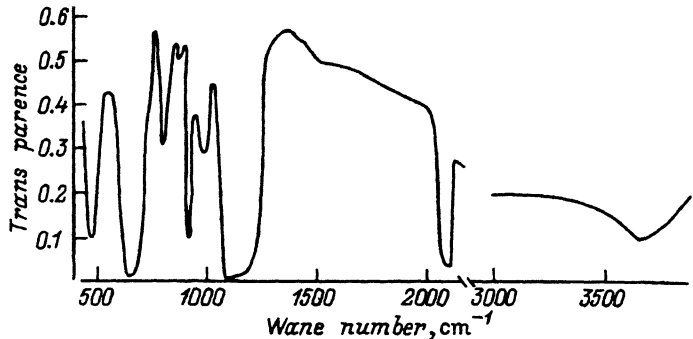


Рис. 5. Спектр прозрачности образца 4 в ИК области.

Таблица 2. Характеристики инфракрасного поглощения образцов ПК и кремния

№ полосы	Частота максимума полосы, см ⁻¹ (настоящая работа)	Коэффициент поглощения в максимуме полосы, см ⁻¹	Осциллирующая группа и соответствующая ей частота колебаний по [10,11]	
1	3650	Для образца 4	230	SiOH 3640
		Для образца 6	200	
		Для Si	-	
2	2150	Для образца 4	690	
		Для образца 6	1200	
		Для Si	-	
3	1060-1200	Для образца 4	720	Si ₂ O ₆ SiO ₄ 1070
		Для образца 6	> 1400	
		Для Si	1100	
4	960	Для образца 4	86	SiH 945
		Для образца 6	> 1400	
		Для Si	-	
5	910	Для образца 4	220	SiH 915
		Для образца 6	> 1400	
		Для Si	-	
6	780	Для образца 4	73	
		Для образца 6	> 1300	
		Для Si	790	
7	620-650	Для образца 4	700	SiSiH 660, 630
		Для образца 6	> 1400	
		Для Si	-	
8	460	Для образца 4	195	Si ₂ O ₆ 450
		Для образца 6	~ 1300	
		Для Si	-	

поглощения для образца 4 показан на рис. 5. В табл. 2 приведены частоты максимумов полос поглощения для образцов 4, 6 и кремния, из которого изготовлен образец 6, соответствующие им коэффициенты поглощения, а также идентификация этих полос в соответствии с [10,11] — осцилирующие группы и частоты их осциляции. Поглощение на всех осциллирующих группах, кроме SiOH, для образца 6 существенно больше, чем для образца 4. При этом край поглощения для образца 6 сдвинут на ~ 0.4 эВ с сторону больших $h\nu$, а положение и интенсивность полосы ФЛ практически совпадают. Если коротковолновый сдвиг края поглощения определяется меньшими размерами кристаллитов в образце 6, то из табл. 2 следует, что меньшие кристаллиты окружены существенно большим количеством связей кремния с кислородом и водородом. Тем не менее, как видно из рис. 4,а, это не приводит к заметному изменению спектра и интенсивности ФЛ.

3. Фотоактивное поглощение. При освещении образцов, на которые были нанесены контакты из чистого индия (рис. 1,с), возникает фотонапряжение. В области линейной зависимости фотонапряжения U от интенсивности падающего излучения спектральные зависимости пересчитывались на равное количество падающих фотонов. Типичная зависимость полученной таким образом относительной квантовой эффективности приведена на рис. 6,а. Максимум фоточувствительности смещен в длинноволновую область относительно максимума полосы ФЛ. Возможно, это указывает на то, что фотонапряжение связано с процессами, происходящими внутри ПК, а не в поверхностной пленке.

На рис. 6,б приведена спектральная зависимость фоточувствительности гетероструктуры, образованной монокристаллическим кремнием подложки и ПК (рис. 6,б). Фотовольтаический эффект, как видно из рис. 6,б, возникает в области $h\nu > 1.3$ эВ и достигает максимума при $h\nu \simeq 2.6$ эВ, т.е. в области фундаментального поглощения ПК. При этом ПК на подложке p -типа всегда заряжается отрицательно. При интенсивности падающего излучения ~ 1 мВт/см² фотонапряжение гетероструктур, освещенных со стороны ПК, достигает ~ 100 мВ, а фототок короткого замыкания $j \simeq 10^{-10}$ А/см² при 300 К. Эти результаты согласуются с более ранними нашими результатами по фотодиодам с использованием ПК [12].

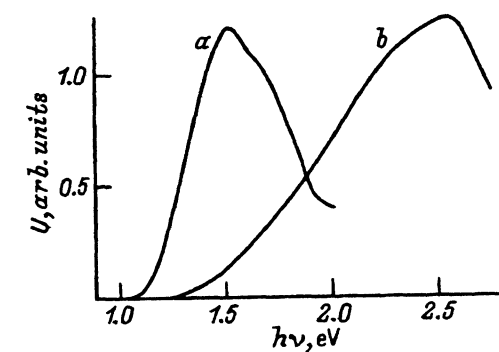


Рис. 6. Спектр фоточувствительности: а — свободного ПК, б — гетероструктуры ПК-Si.

В работе выполнено исследование края поглощения, фотолюминесценции, инфракрасного поглощения и фoтoчувствительности пористого кремния. Экспериментальные результаты согласуются с представлением о наличии на поверхности пористого кремния пленки другого химического состава. Предлагается объяснение отсутствия корреляции между спектральным положением края поглощения и полосы фотолюминесценции: поглощение и фoтoчувствительность рассматриваются как явления происходящие внутри пористого кремния, а источником фотолюминесценции считается тонкая химическая пленка на поверхности пористого кремния.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] G.G. Qin, I.Q. Jia. Sol. St. Commun., **86**, 559 (1993).
- [2] J.Kanemitsu, H. Uto, J. Masumoto. Phys. Rev. B, **48**, 2827 (1993).
- [3] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nicolov, V. Gavrilenko. Mater. Res. Soc. Symp., **283**, 197 (1993).
- [4] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitchwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [5] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 494 (1994).
- [6] Т.С. Мосc. *Оптические свойства полупроводников* (Иностран. лит., 1961).
- [7] Г.В. Розенберг. *Оптика тонкослойных покрытий* (М., 1958).
- [8] Zhou Jang-dong, Jin Yi-xin, Ning Yong-giang, Jin Changchum, Wang Win-hian. Abstracts of *Int. Conf. on Optical Properties of Nanostructures* (Sendai, Japan) p. 57.
- [9] D.J. Lockwood, A.Wang, B. Bryskiewicz. Sol. St. Commun., **89**, 587 (1994).
- [10] К. Накамото. *ИК спектры неорганических координационных соединений* (М., Иностран. лит., 1966).
- [11] Л.М. Свeрдлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул* (М., Наука, 1970).
- [12] Е.В. Астрова, С.В. Белов, А.А. Лебедев. ФТП, **28**, 332 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Absorption and photoluminescence of a free porous silicon

E. V. Astrova, A. A. Lebedev, A. D. Remenyuk, Yu. V. Rud'

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia