

05.2;07;08

©1994

ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М.С.Бродин, И.В.Блонский, В.А.Тгорик

Необычным свойством пористого кремния (por.-Si) является его интенсивная люминесценция в желто-красном диапазоне спектра [1]. Природа этой яркой аномалии до сих пор не установлена, хотя на этот счет уже предложено несколько гипотез:

1) модификация структуры электронных зон вследствие проявления размерного эффекта в кремниевых квантовых проволоках, образующихся в результате селективного травления кремния [2];

2) образование при травлении нового соединения $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ (силоксена), спектр излучения которого достаточно широк (1.0–2.6 эВ) и захватывает энергетическую область 1.4–1.9 эВ, в которой сосредоточено излучение por.-Si [3];

3) перенормировка энергетического спектра электронов и дырок в por.-Si электрон-фононным взаимодействием, которое также чувствительно к размерному эффекту [4].

Для обоснования каждого из отмеченных механизмов чрезвычайно важным представляется установление положения фундаментального края поглощения por.-Si относительно его люминесцентной полосы. Решить эту задачу с помощью традиционных методов адсорбционной спектроскопии сложно, по крайней мере, по двум причинам:

а) из-за того, что исследуемые образцы представляют собой двухслойную среду с различными характеристиками (тонкий слой por.-Si находится в естественном контакте с более толстым слоем монолитного монокристаллического Si);

б) из-за большого вклада в общую экстинкцию диффузного рассеяния света в пористой среде.

В последние годы для изучения оптических и термоупругих свойств светорассеивающих, многослойных и других неоднородных сред все более широкое распространение получают новые методы, основанные на фотоакустическом (ФА) эффекте [5]. Суть эффекта состоит в генерации акустических волн в исследуемом объекте и окружающем его газе в результате поглощения промодулированного по интенсивности излучения. Исследования ФА эффекта часто произво-

дят с использованием специальной ячейки, представляющей собой заполненную газом замкнутую камеру с оптическим окном, внутри которой находится исследуемый образец. Регистрация ФА сигнала производится с помощью вмонтированного в ячейку микрофона, мембрана которого испытывает периодические возмущения со стороны газового поршня, образующегося в результате теплообмена между нагретым образцом и газовой средой ячейки. Регистрируемыми величинами при этом являются амплитуда U и фаза φ сигнала. Величина U отображает эффективность преобразования поглощенной энергии в тепловую, а φ — запаздывание ФА сигнала, определяемое временем релаксации температуры перегрева, временем тепловой диффузии и инерционностью измерительной аппаратуры.

В настоящей работе впервые исследованы зависимости ФА отклика $\text{por.}-\text{Si}$ от частоты модуляции света $\omega = 2\pi f$ и длины волны возбуждения λ , которые позволили определить спектральное распределение коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ вблизи желто-красной полосы излучения $\text{por.}-\text{Si}$ и сравнить его тепловые характеристики с аналогичными в монокристаллическом Si . В основе предлагаемого метода определения края поглощения $\text{por.}-\text{Si}$ лежит факт изменения фазы φ и амплитуды U ФА отклика вследствие трансформации зоны тепловыделения при переходе из области прозрачности $\text{por.}-\text{Si}$ в область сильного поглощения.

Измерения выполнены при комнатной температуре на изготовленном нами ФА спектрометре с газомикрофонным способом регистрации сигнала для трех типов образцов одинаковой толщины (500 мкм). Образцы первого типа (тестовые) представляли собой плоскопараллельные монокристаллические пластинки Si , а два других — пластинки со слоями $\text{por.}-\text{Si}$ различной толщины ($h = 5$ и 50 мкм). Образцы $\text{por.}-\text{Si}$ были получены методом анодного селективного травления авторами [8].

На рис. 1 приведены частотные зависимости амплитуды U и фазы φ ФА отклика для трех типов образцов, измеренные на длине волны $\lambda = 632.8$ нм. Как видно, зависимости $U(f)$ и $\varphi(f)$ для однородной по структуре пластины Si и пластины с пятимикронным слоем $\text{por.}-\text{Si}$ практически неразличимы, в то время как для образца с толщиной пористого слоя 50 мкм различие весьма велико. Причину этого легко понять в рамках модели формирования ФА отклика в двухслойной среде, предполагая, что при $\lambda = 632.8$ нм пористый слой является слабопоглощающим. Тогда очевидно, что в тестовом образце тепловыделение происходит в тонком поверхностном слое толщиной L , определяемой обратным значением коэффициента поглощения на длине волны 632.8 нм. В образце с пористым слоем источник тепла локализован

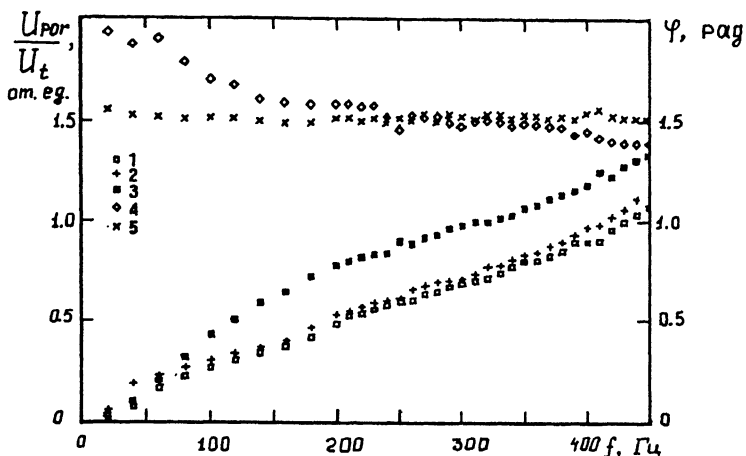


Рис. 1. Частотные зависимости: 1, 3 — фазы $\varphi(f)$ ФА отклика тестового образца, образцов с пяти- и пятидесятимикронными слоями порг.-Si соответственно; 4, 5 — отношение амплитуд ФА отклика порг.-Si; $U_{\text{пор}}$ к амплитуде ФА сигнала в тестовом образце U_t для порг.-Si с толщинами слоев 5 и 50 мкм соответственно.

уже на границе раздела пористый — монолитный кремний. Фазовый сдвиг $\Delta\varphi$ ФА отклика в этом случае будет определяться задержкой тепловой волны, распространяющейся через пористый слой, и ожидается тем большим, чем больше толщина пористого слоя h и сильнее выражены различия тепловых свойств монолитного и порг.-Si. Последнее следует из зависимости длины тепловой волны l от коэффициента температуропроводности D : $l - (2D/\omega)^{1/2}$.

Сказанное объясняет причину различий зависимостей $U(f)$ и $\varphi(f)$ в образцах с 5- и 50-микронными слоями порг.-Si, и указывает на то, что в выбранном диапазоне изменений ω перспективными для ФА спектроскопии являются образцы с толщиной пористого слоя $h > 5$ мкм. Используя приведенные на рис. 1 фазочастотные характеристики и выводы модифицированной на случай двухслойной среды теории [6] мы оценили величину $D_{\text{пор}}$ для пористого слоя, оказавшуюся равной $0.04 \text{ см}^2/\text{с}$. Для сравнения отметим, что по данным [7] значение этого же параметра для монолитного Si составляет $0.9 \text{ см}^2/\text{с}$. Следует, однако, заметить, что для порг.-Si величина $D_{\text{пор}}$ зависит от степени пористости и не является универсальной характеристикой вещества. Пористость исследуемых нами образцов составляла 40%. Более подробно вопрос о различии тепловых свойств монолитного и порг.-Si мы предполагаем обсудить в дальнейшем.

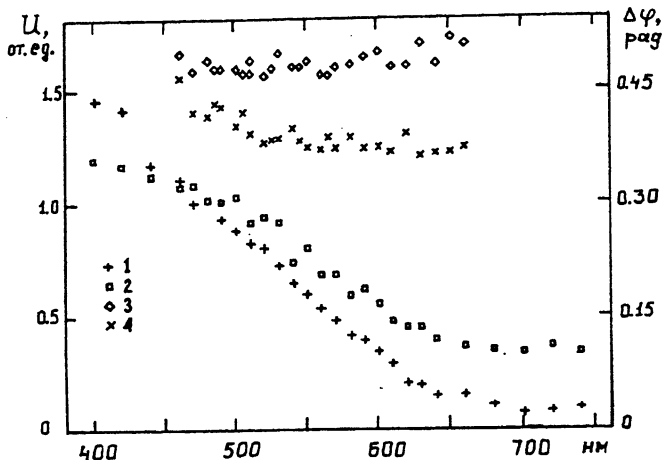


Рис. 2. Зависимости от длины волны возбуждения λ амплитуды $U(\lambda)$ (1, 4) и сдвига фаз $\Delta\varphi(\lambda)$ (2, 3) ФА отклика в пор.-Si с толщинами пористого слоя $h = 5$ (3, 4) и 50 (1, 2) мкм.

На рис. 2 изображены спектральные зависимости величин U и φ ФА сигнала. Из него видно, что для образца с тонким пористым слоем ($h = 5$ мкм) ФА спектр гладкий без выраженных особенностей. Этого и следовало ожидать, так как при $f = 120$ Гц пористый слой является термически тонким (при $f = 120$ Гц $l = 103$ мкм, то есть $l \gg h$). В то же время зависимости $U(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ обладают особенностями в образце с 50-микронным пористым слоем, для которого $l \cong h$. Речь идет о резком возрастании амплитуды и фазы ФА сигнала с уменьшением длины волны, начиная с $\lambda = 627$ нм. Так как зависимости $U(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ получены при фиксированном значении частоты модуляции $f = 120$ Гц, то это возрастание может быть обусловлено только пространственным изменением зоны тепловыделения, которая при уменьшении длины волны возбуждения смещается от границы раздела пористого и монокристаллического слоев к внешней поверхности пористого слоя. Последнее возможно только при увеличении в этой же области коэффициента поглощения света.

Таким образом, полученные результаты и их анализ позволяют сделать вывод о том, что в образце пор.-Si ($h = 50$ мкм) зависимости $U(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ отражают фундаментальную характеристику $\alpha(\lambda)$ пористого слоя. Измеренное нами положение края поглощения согласуется с результатами работы [2] по спектральному распределению коэффициента экстинкции в таких материалах и положением ко-

ротковолнового крыла известной полосы излучения rog.-Si с максимумом 720 нм.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Украины по науке и технологиям в рамках программы 7.1 "Материалы электронной техники".

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 16.
- [2] *Lechmann A., Gosele U.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 856.
- [3] *Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutzman M. et al.* // Sol. St. Commun. 1992. V. 81. P. 307.
- [4] *Murayama K.S., Miyazaki S.M., Hirose M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. L1358.
- [5] *Гуляев Ю.В., Арбачев А.К., Морозов А.М. и др.* // ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 89.
- [6] *Rosenzwaig A., Gersho A.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 46.
- [7] *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В.* Акустические кристаллы. М., 1982. С. 632.
- [8] *Бондаренко В.П. и др.* // Тез. докл. 1 Российской конф. по физике полупроводников. Нижн. Новгород, 10-14 сентября, 1993 г. Т. 2. С. 260.

Институт физики
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
30 апреля 1994 г.
