

Электродинамические свойства нанопористого кремния в диапазоне от терагерцового до инфракрасного

© Е.С. Жукова, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор, В.А. Караванский*, Н.Н. Мельник**,
Т.Н. Заварицкая**, Б.П. Горшунов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Центр естественно-научных исследований,
119991 Москва, Россия

** Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: zhukovaelenka@gmail.com

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2007 г.)

Методами терагерцовой и инфракрасной спектроскопии в диапазоне частот $7\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре выполнены первые измерения спектров диэлектрического отклика (проводимости и диэлектрической проницаемости) серии образцов нанопористого кремния, приготовленных анодированием низкоомного монокристаллического кремния. Полученные спектры проанализированы в рамках теории эффективной среды с размерно-зависимой функцией диэлектрического отклика нановключений и усредненными диэлектрическими характеристиками окружающей их среды. Определены геометрические и диэлектрические характеристики кремниевых наноразмерных включений. Обнаружено влияние на диэлектрические свойства включений наноразмерных эффектов — рассеяния носителей на границах кристаллитов и увеличения запрещенной зоны вследствие квантового размерного эффекта. В спектрах образцов, приготовленных с добавлением в электролит иода, на частотах $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$ обнаружен резонанс, природа которого может быть связана с наличием хемосорбированного иода на поверхности пористого кремния. Рассматриваются механизмы изменения широкодиапазонных спектров проводимости и диэлектрической проницаемости монокристаллического кремния при трансформации его структуры в нанопористую.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ (подпрограмма „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-02-16987-а и 07-02-01136-а).

PACS: 78.67.-n, 78.30.-j

1. Введение

С момента получения в 1956 г. первых образцов пористого кремния (ПК) [1] его свойства постоянно привлекают внимание исследователей [2–5]. Не в последнюю очередь интерес к этому материалу стимулируется возможностями его практического использования. Хотя многие свойства ПК на первый взгляд кажутся очевидными, их детали в значительной степени остаются недостаточно исследованными до сих пор. Объясняется это тем, что ПК оказался довольно сложным объектом, характеризующимся большой удельной поверхностью и особенностями физических и химических свойств на нанометровых масштабах. Следует также отметить, что до сих пор отсутствует адекватная модель описания процесса самоорганизации микроструктуры ПК при электрохимическом травлении исходного кристаллического кремния, несмотря на то что на качественном уровне все химические и электрохимические процессы в системе раствор плавиковой кислоты—поверхность кремния понятны и описаны [6].

Последний всплеск интереса к ПК был обусловлен обнаружением в 1990 г. интенсивной фотолюминесцен-

ции (ФЛ) в видимой области спектра [7], что открыло перспективы использования кремния — базового материала микроэлектроники — также и для создания электролюминесцентных приборов. Последовавшие обширные исследования показали, что ПК представляет собой систему с целым спектром энергетических состояний в диапазоне энергий от $\sim 0.03\text{ эВ}$, соответствующих связи атомов адсорбата с поверхностью, до нескольких электронвольт, отвечающих квантовым размерным эффектам, определяющим свойства носителей тока в наноразмерных кристаллитах. Важность наблюдаемых эффектов состоит в том, что они играют ключевую роль в объяснении коротковолнового сдвига обнаруженной ФЛ. Следует отметить, что электролюминесцентных излучателей на основе нанокристаллов (НК) кремния достаточно высокого качества для практического использования создать пока не удалось, а сами механизмы ФЛ в ПК до сих пор остаются предметом активных дискуссий [8].

Помимо механизмов ФЛ интерес представляет также исследование состояний носителей тока в наноразмерных кристаллитах кремния, определяемых изгибом зон и образованием инверсионных или обедненных слоев,

Таблица 1. Параметры исследованных образцов пористого кремния, полученные в результате обработки спектров отражения с применением модели эффективной среды

Образец	Толщина слоя ПК, μm	Диаметр включений, nm	Заполнение, %	γ^* , cm^{-1}	σ_0^* , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ϵ_∞^*
c-Si				227	91	12.5
B1–E2	20	6.8 ± 0.2	40 ± 2	3220 ± 40	6.5 ± 0.1	7.6 ± 0.2
B3–E1	22	1.3 ± 0.2	51 ± 0.5	17600 ± 1100	1.2 ± 0.1	8.2 ± 0.2
B3–E2	18	4.9 ± 0.1	41 ± 0.5	4400 ± 30	4.76 ± 0.04	6.8 ± 0.1
B3–E4	16	4.1 ± 0.1	41 ± 1	5270 ± 120	3.97 ± 0.1	6.4 ± 0.1

Примечание. γ^* (частота релаксации), σ_0^* (статическая проводимость) и ϵ_∞^* (высокочастотная диэлектрическая проницаемость) — характеристики носителей заряда внутри наноразмерных кристаллитов Si.

реконструкцией кристаллической решетки атомов поверхностного слоя и формированием поверхностных энергетических зон, типом адсорбата и характером участия атомов примеси в процессе травления. Так, например, если в процессе приготовления образца примеси преимущественно вытравливаются, то локальная концентрация носителей в остатках кремния падает. Если же атомы примеси остаются, то локальная концентрация возрастает, хотя в целом протекание тока в системе НК в обоих случаях существенно затрудняется.

Характерным свойством ПК является то, что большая удельная поверхность и плотное расположение НК предполагают сильную взаимосвязь как между поверхностными и объемными энергетическими состояниями НК, так и между отдельными НК (через фоновую подсистему и диполь-дипольный фёстеровский перенос возбуждения). Это, очевидно, должно приводить к зависимости оптических свойств ПК в видимом диапазоне от его свойств в далекой инфракрасной области. И наоборот, детали структуры на нанометровом масштабе, являющиеся ключевыми для квантовых размерных эффектов, должны сказываться на диэлектрических свойствах ПК в низкочастотной области (например, на радиочастотах). Существование такой связи было обнаружено в работе [9], в которой было показано, что поверхность НК формирует энергетические уровни в области около 0.1 eV, которые при изменении размеров сдвигаются и могут попадать в резонанс с колебаниями связей Si–O_x на поверхности и четко проявляются в инфракрасных спектрах поглощения.

Таким образом, детальное понимание широкого разнообразия свойств ПК требует комплексного привлечения различных методов исследований. В настоящей работе представлены результаты первых измерений электродинамических свойств ПК методами диэлектрической спектроскопии в области терагерцовых (THz) и инфракрасных частот. Несмотря на многочисленные публикации по оптическим свойствам ПК (см. работы [10–13] и ссылки в них), систематических исследований спектров диэлектрического отклика (динамической проводимости, диэлектрической проницаемости) этого материала не проводилось. В то же время диэлектрические измерения позволяют получать такую фундаментальную информа-

цию о носителях тока, как микроскопические механизмы рассеяния, концентрация и подвижность, частота релаксации и плазменная частота, щели в плотности состояний и т.д. В отношении ПК оптическая спектроскопия может предоставлять данные о размерах кристаллитов, их форме, пористости, степени пассивации оборванных связей на поверхности кристаллитов кремния. В этой связи целью настоящего исследования являлось изучение микроскопических механизмов трансформации спектров диэлектрического отклика „массивного“ кремния при изменении его структуры на наноуровне путем измерения спектров динамической проводимости и диэлектрической проницаемости серии образцов в THz- (частоты 7–12 cm^{-1}) и инфракрасном (25–4000 cm^{-1}) диапазонах.

2. Экспериментальная часть

Методом анодного травления были изготовлены [14] три типа слоев ПК: I — нелюминесцирующий ПК, сформированный традиционным анодированием в HF-этанольном электролите (соотношение 1:1) при фиксированной плотности тока (без освещения); II — люминесцирующий ПК, приготовленный травлением по способу I, но с дополнительной подсветкой галогеновой лампой накаливания мощностью 70 W с расстояния 15 см; III — люминесцирующий ПК, приготовленный травлением по способу I с использованием вместо чистого этанола 1% раствора иода в этаноле. При этом объемное соотношение HF(49%):этанол (или HF(49%):этанольный раствор иода) составляло 1:1. В качестве исходного материала Si использовались стандартные пластины (срез (100)) кристаллического кремния КЭС-0.01 n-типа, легированного сурьмой. В конечном итоге каждый образец представлял собой фактически двухслойную структуру слой пористого Si + подложка из исходного массивного Si (табл. 1).

Для измерения THz-спектров использовался квазиоптический спектрометр на основе монохроматических частотно-перестраиваемых генераторов излучения — ламп обратной волны (ЛОВ). ЛОВ-спектрометр позволяет проводить измерения спектров диэлектриче-

ского отклика материалов в диапазоне частот $\nu = 30 \text{ GHz} - 1.5 \text{ THz}$ при температурах $T = 2 - 1000 \text{ K}$ и в магнитных полях до 8 T . Принцип действия спектрометра описан в деталях в [15,16]. С применением спектрометра возможно измерение комплексных (амплитуда и фаза) спектров коэффициентов пропускания и отражения образцов, на основе которых определяются спектры комплексных диэлектрической проницаемости, динамической проводимости, магнитной восприимчивости и т.д. Измерения THz-спектров образцов ПК были выполнены при комнатной температуре в интервале частот $7 - 12 \text{ cm}^{-1}$ ($0.21 - 0.36 \text{ THz}$).

Поскольку исходный кристаллический кремний обладал заметной проводимостью (статическая проводимость $\sigma_0 \approx 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), использовавшиеся слои с толщинами около 0.5 nm были практически непрозрачны для THz-излучения, и измерения проводились с использованием методики, основанной на измерении коэффициента отражения. Методика измерения диэлектрических параметров слоев на подложках описана в [15] и состоит в том, что вначале определяются диэлектрические характеристики подложки (действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости, $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$) путем измерения ее спектра коэффициента отражения. После этого измеряется коэффициент отражения подложки со слоем ПК (со стороны ПК), и параметры слоя рассчитываются путем обработки полученных спектров по методу наименьших квадратов с применением формулы для коэффициента отражения двухслойной среды (слой на подложке) [17]

$$R_{1234}^* = \frac{R_{12} + R_{23}e^{2i\delta_2} + R_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\delta_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\delta_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\delta_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\delta_2+\delta_3)}}, \quad (1)$$

где $R_{p,q}$ — френелевский коэффициент отражения на границе раздела двух сред с индексами p и q ($p, q = 1, 2, 3, 4$), индексы 1 и 4 соответствуют вакууму, а индексы 2 и 3 — слою и подложке: $\delta_j = 2\pi(n_j + ik_j)d_j\nu/c$, ($j = 2, 3$), c — скорость света и d_j — толщина слоя и подложки, $n_p^* = n_p + ik_p$ — комплексный коэффициент преломления среды с индексом p (n — коэффициент преломления, k — коэффициент ослабления).

Измерения в инфракрасном диапазоне ($20 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) проводились на стандартном Фурье-спектрометре „Bruker IFS 113v“. Как и в случае THz-спектров, измерялись спектры коэффициента отражения слоя на подложке со стороны слоя.

Были также измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрометра U-1000 (Jobin-Yvon), оснащенного микроскопной приставкой. Для накачки использовалось излучение аргонного лазера с длиной волны излучения $\lambda = 488 \text{ nm}$. Спектры КРС измерялись в геометрии „на отражение“ фронтально от поверхности пористого слоя. Уровни интенсивности накачки выбирались достаточно низкими,

чтобы исключить влияние нагрева образца, что проверялось сравнением спектров при уменьшении накачки в несколько раз и после длительного воздействия излучения. Отсутствие изменения свойств поверхности в точке измерения контролировалось визуально под микроскопом. Условия измерений соответствовали спектральному разрешению $1 - 3 \text{ cm}^{-1}$. Спектры ФЛ всех образцов измерялись с использованием того же спектрометра при тех же условиях возбуждения и в той же точке, как и при измерении спектров КРС, в спектральной области $490 - 850 \text{ nm}$. В случае образца B3-E2 отдельно были измерены спектры отщепленного верхнего приповерхностного слоя пористой пленки.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС, измеренные при отражении от исходного кристаллического кремния и от фронтальных поверхностей образцов ПК. Видно, что пики спектров образцов ПК уширены и смещены в низкочастотную область по отношению к положениям пиков исходного кремния и что форма пиков асимметрична. В соответствии с моделью фононного конфайнмента [18] такое поведение спектров КРС для кремния свидетельствует о присутствии НК кремния в пористом слое. В рамках модели [18] и с учетом значений положения максимума и ширины спектра КРС оказывается возможным определить размер НК и сделать заключение об их форме. Для случая сферических и цилиндрических НК кремния можно воспользоваться расчетными зависимостями сдвига и ширины пиков КРС от их диаметра [19]. В условиях разброса размеров кристаллитов эти данные позволяют лишь оценить средние значения. Для получения более точных значений необходимо привлечение моделей, описывающих распределение НК по размерам и форме. Следует также

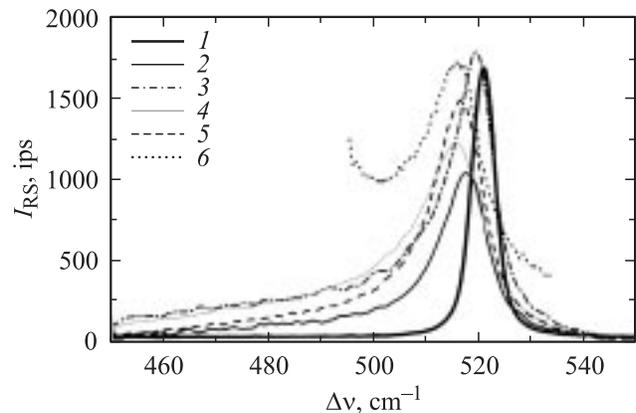


Рис. 1. Спектры КРС образцов нанопористого кремния. 1 — c-Si, 2 — B1-E2, 3 — B3-E2, 4 — B3-E4, 5 — B3-E1, 6 — отщепленный верхний слой B3-E2 ($\times 3$, смещено по оси ординат).

Таблица 2. Параметры спектров КРС и ФЛ исследованных образцов пористого кремния

Образец	Положение максимума пика КРС, cm^{-1} (± 0.1)	Ширина пика, cm^{-1} (± 0.5)	Сдвиг по отношению к $c\text{-Si}$, cm^{-1} (± 0.1)	Оценка среднего размера, nm	Положение максимума пика ФЛ, nm
$c\text{-Si}$	520.3	5.0	0		
$B1-E2$	517.1	11.0	3.2	6	673
$B3-E1$	515.0	12.0	4.3	5	Нет ФЛ
$B3-E2$	518.8	12.6	1.5	10	670
$B3-E4$	515.0	16.0	5.3	4	685

учитывать, что спектр КРС является интегральным для всей области зондирования на глубину проникновения излучения в материал. Кроме того, НК различного размера отличаются как сечением поглощения, так и сечением комбинационного рассеяния, что приводит к неаддитивности вкладов разных НК в результирующий спектр КРС.

В наших экспериментах спектры КРС использовались для сравнения усредненных значений размеров кристаллитов исследуемых образцов, соответствующие данные сведены в табл. 2. Приведенные в таблице величины относятся к слою толщиной порядка $1-3 \mu\text{m}$, соответствующей глубине проникновения излучения в рабочем диапазоне частот. При этом глубина проникновения оказывается неодинаковой для разных образцов, имеющих различные значения средней пористости и средних размеров НК. Наиболее показательны в этом смысле образцы $B3-E1$ и $B3-E2$. В первом случае условия электрохимической реакции на фронте травления практически не меняются в процессе травления, и пористость образца должна быть однородной, за исключением переходных слоев с толщиной $\sim 10 \text{ nm}$ на внешней поверхности и фронте травления [20]. В случае образца $B3-E2$ освещение стимулирует формирование более мелких НК, однако надо учитывать, что пористый слой играет роль оптического фильтра, расположенного между источником освещения и фронтом травления, пропускающего длинноволновую часть спектра. По мере травления толщина „фильтра“ увеличивается, интенсивность уменьшается, и спектр все больше смещается в длинноволновую область. Как было показано в работах [21,22], большая длина волны подсветки способствует формированию пористого слоя с большими НК. Таким образом, травление с широкополосной подсветкой дает формирование неоднородного пористого слоя с НК наименьшего размера на внешней поверхности и наибольшего размера — на внутренней границе. Действительно, визуальный контроль скола показал, что если пленку ПК $B3-E1$ можно считать однородной, то в случае $B3-E2$ на торце явно можно выделить приповерхностный слой толщины $3-5 \mu\text{m}$, который по цвету и характеру скола отличается от более глубокой части слоя. Поскольку сечение КРС выше для резонансного рассеяния, а поглощение большими НК выше, чем мелкими, спектр КРС будет определяться более

крупными НК в глубине слоя ПК. Для ФЛ скорость излучательной рекомбинации выше для более мелких НК, т.е. спектр и интенсивность ФЛ будут определяться приповерхностным слоем ПК. Косвенно это подтверждается тем, что ширина пика КРС не соответствует сдвигу ни для сферических, ни для цилиндрических НК. Для проверки этого предположения был отщеплен тонкий кусочек сверху пористого слоя образца $B3-E2$ и измерены его спектры КРС и ФЛ, которые также приведены на рис. 1 и 2. Оценки на основе спектров КРС средних размеров НК приведены в табл. 2. Видно, что приповерхностный участок, который и определяет спектр ФЛ, имеет средний размер НК $\sim 5 \text{ nm}$. Очевидно, что оценка, полученная из спектров КРС для фронтального измерения образца $B3-E2$, дает размеры НК скорее для более глубокой части слоя ПК.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исследованных образцов. Спектр для исходной подложки не приведен, так как эффективность ФЛ кристаллического кремния при комнатных температурах крайне низкая и находится в области около 1100 nm . Можно отметить, что спектры ФЛ и КРС образцов соответствуют практически одной и той же пространственной области возбуждения, в то время как максимальная эффективность КРС и ФЛ достигается не для одних и тех же размеров НК, как отмечалось выше. Известно [23], что в НК происходит квантование энергии носителей тока, и это приводит к преобразованию квазинепрерывного энергетического

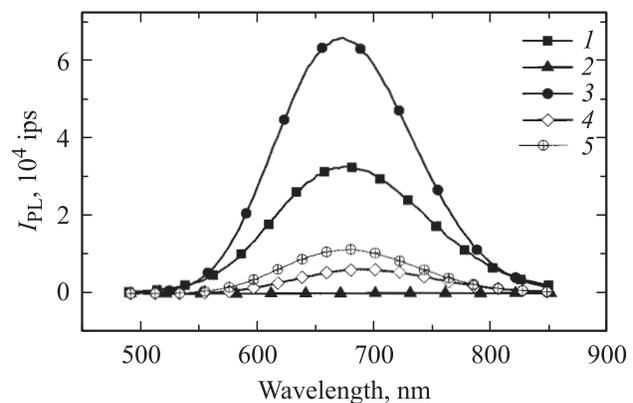


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов нанопористого кремния. 1 — $B1-E2$, 2 — $B3-E1$, 3 — $B3-E2$, 4 — $B3-E4$, 5 — отщепленный верхний слой $B3-E2$ ($\times 10$).

спектра в молекулярно-подобный и к сдвигу края поглощения в коротковолновую сторону. При этом для непрямозонных переходов частично снимаются ограничения по сохранению импульса. Таким образом, следует ожидать увеличения скорости излучательной рекомбинации в НК кремния по сравнению с монокристаллическим кремнием, а также смещения в действительности. Как отмечалось выше, для образца *B3–E1*, полученного электрохимическим травлением сильнолегированного кремния без подсветки, эффективность ФЛ действительно крайне низкая, несмотря на то что исходя из спектров КРС размеры НК в нем такие же, как для верхнего слоя пленки ПК образца *B3–E2*. Таким образом, кроме размеров НК имеются, по-видимому, и другие факторы, которые существенным образом влияют на ФЛ-свойства ПК.

Рассмотрим теперь результаты по диэлектрическим характеристикам ПК. На рис. 3 представлены экспериментальные спектры коэффициента отражения для образцов исходного (*a*) и пористого (*b, c*) кремния. В спектре исходного кремния хорошо виден плазменный край, характерный для проводящих материалов [24]. Тонкой линией показан результат обработки спектра по методу наименьших квадратов с применением модели проводимости Друде на свободных носителях [25], в рамках которой частотные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Drude}}(\nu) &= \sigma_0 \gamma^2 (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}, \\ \epsilon_{\text{Drude}}(\nu) &= \epsilon_\infty - 2\sigma_0 \gamma (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\gamma = 1/2\pi\tau$ — частота релаксации носителей, τ — время релаксации, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $\sigma_0 = v_{\text{pl}}^2/2\gamma$ — статическая проводимость, ν_{pl} — плазменная частота. На рис. 3, *b, c* представлены спектры коэффициента отражения слоев ПК. Осцилляции, видные в спектрах, связаны с интерференцией монохроматического излучения внутри плоскопараллельного слоя ПК, представляющего собой фактически резонатор Фабри–Перо [17]. Наличие осцилляций свидетельствует о том, что для излучения данной области частот слой ПК представляет собой однородную (размер нанонеоднородностей значительно меньше длины волны) слабопоглощающую область с четко определенными плоскими границами. В диапазоне частот 200–4000 cm^{-1} в спектрах отражения просматриваются особенности, связанные с наличием линий поглощения.

Для получения спектров проводимости и диэлектрической проницаемости ПК нами использовался метод дисперсионного анализа измеренных спектров коэффициента отражения. Электродинамические свойства ПК при этом моделировались с применением модели эффективной среды [26–28]. Модель позволяет рассматривать электродинамический отклик неоднородной среды, состоящей из диэлектрической „матрицы“ и включений,

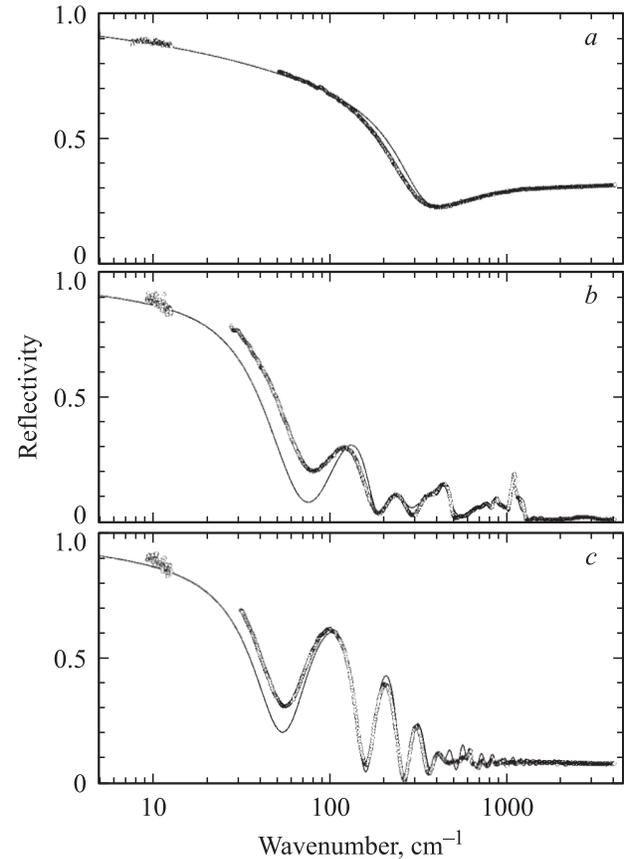


Рис. 3. Спектры коэффициента отражения плоскопараллельной кремниевой пластины (исходный Si) толщиной 0.350 mm (*a*) и такой же пластины со слоем ПК толщиной 20 μm (*b*) (образец *B1–E2*, полученный травлением в иодном электролите) и со слоем ПК толщиной 22 μm (*c*) (образец *B3–E1*, полученный травлением в стандартных условиях, см. текст). Точки — эксперимент, линии — результат обработки методом наименьших квадратов с применением формулы для коэффициента отражения однослойной (*a*) и двухслойной (см. (1)) (*b, c*) среды. Величины погрешностей указаны в табл. 1. Комнатная температура.

размеры которых много меньше длины волны излучения, $l \ll \lambda$. В такой ситуации внешнее поле может считаться пространственно однородным, и гетерогенная среда может быть представлена как гомогенная с эффективной комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} , зависящей от диэлектрических свойств и геометрических характеристик компонентов (матрицы и включений), а также от их объемного соотношения. Эффективная диэлектрическая проницаемость и проводимость ПК моделировались с использованием математически простой теории Максвелла–Гарнетта, в рамках которой выражение для ϵ_{eff} записывается как [28]

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m + 3\epsilon_m f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{(1 - f)\epsilon_i + (2 + f)\epsilon_m}, \quad (3)$$

где ϵ_m — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_i — диэлектрическая проницаемость включений, f — объем-

ная доля включений. Строго говоря, данная теория применима только при величинах $f \ll 1$ [26], т.е. при заполнениях, много меньших критических, соответствующих порогу протекания. В то же время, как показывают результаты измерений, удовлетворительное описание спектров удается получить и для более высоких значений f [29].

Применительно к исследованным образцам ПК в рамках модели эффективной среды в качестве включений рассматривались сферы с диэлектрическими свойствами, в первом приближении отвечающими свойствам массивного кремния; в процессе обработки спектров коэффициента отражения значения этих свойств корректировались (см. далее). Второй компонент — матрица, в которой находятся включения, представляет собой комплексную среду, состоящую из пор (воздух), адсорбированных молекул и окислов кремния. Ее диэлектрический отклик моделировался набором лоренцианов, отвечающих линиям поглощения, видимым в спектрах отражения:

$$\sigma_{\text{osc}}(\nu) = \frac{1}{2} g \nu^2 \gamma_{\text{osc}} [(v_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{\text{osc}}^2 \nu^2]^{-1},$$

$$\varepsilon_{\text{osc}}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + g (v_0^2 - \nu^2) [(v_0^2 - \nu^2)^2 + \gamma_{\text{osc}}^2 \nu^2]^{-1}, \quad (4)$$

где ν_0 — собственная частота осциллятора, γ_{osc} — коэффициент затухания, $g = \Delta \varepsilon \nu_0^2$ — сила осциллятора, $\Delta \varepsilon$ — диэлектрический вклад.

При обработке экспериментальных спектров отражения варьировались геометрические и диэлектрические параметры включений и матрицы, а также коэффициент заполнения f . Критерием при этом было достижение наилучшего описания экспериментальных спектров отражения. Начальные значения для диаметра включений (табл. 2) определялись из спектров комбинационного рассеяния (рис. 1) и данных по соотношению сдвига и ширины пика КРС с их диаметром, взятых из [19]. При анализе учитывалось изменение частоты рассеяния носителей за счет столкновений с границами кристаллитов, когда длина пробега l становится больше размера кристаллита. В ПК размеры кристаллитов составляют десятки ангстрем (табл. 2), что соизмеримо с длиной свободного пробега в кристаллическом кремнии, величину которой можно оценить как $l = v_F / \gamma \approx 91 \text{ nm} = 910 \text{ \AA}$ (для вычисления скорости Ферми использовалась формула $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}}$, где $m^* = 0.27m_0$ — эффективная масса электронов в кристаллитах кремния [30], $E_F = 0.3 \text{ eV}$ [31]). Результирующую зависимость частоты релаксации от размера включений можно выразить формулой [32]

$$\gamma^* = \gamma_{\text{bulk}} + A \frac{v_F}{d}, \quad (5)$$

где γ_{bulk} — частота рассеяния в „массивном“ кристаллическом кремнии, A — численная постоянная порядка 1, зависящая от процессов рассеяния [33].

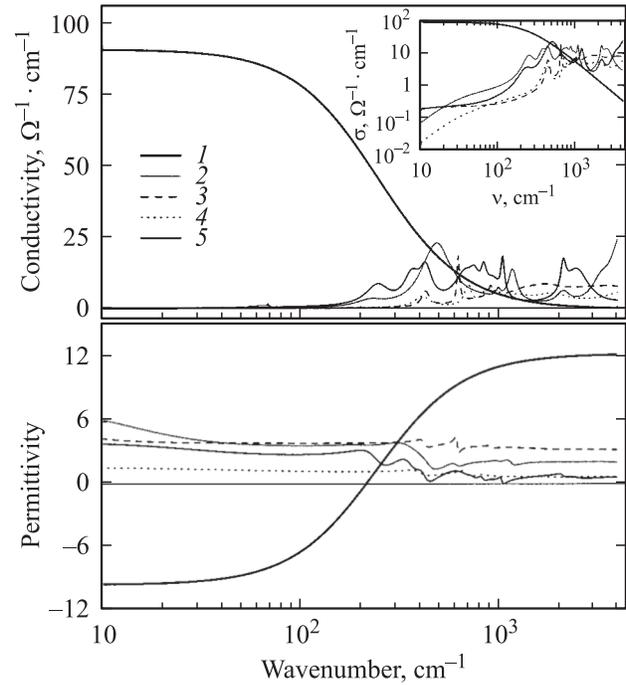


Рис. 4. Частотные зависимости динамической проводимости и диэлектрической проницаемости исходного кристаллического (жирные линии) и нанопористого кремния, полученные при обработке спектров коэффициента отражения в рамках модели эффективной среды. 1 — *c*-Si, 2 — B3-E4, 3 — B3-E1, 4 — B3-E2, 5 — B1-E2.

Окончательные результаты обработки спектров отражения ПК показаны тонкими сплошными линиями на рис. 3, а полученные в результате этой обработки спектры динамической проводимости и диэлектрической проницаемости исходного и пористого кремния — на рис. 4. Спектры для исходного кремния — сплошные жирные линии — имеют типичный для проводников вид [25], см. (2): проводимость падает, а диэлектрическая проницаемость возрастает с увеличением частоты. Нулевая величина диэлектрической проницаемости (пересечение спектра $\varepsilon'(\nu)$ с осью частот) соответствует экранированной плазменной частоте: $\nu_{\text{pl}}^* = 216.5 \text{ cm}^{-1}$. В результате обработки спектра, показанного на рис. 3,а, были получены следующие значения параметров: $\gamma = 227 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\infty} = 12.5$, $\sigma_0 = 91 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{pl}} = 1162 \text{ cm}^{-1}$. Параметры кремния внутри наноразмерных включений, полученные в результате обработки спектров отражения, показаны в табл. 1. Как видно, электродинамические параметры нановключений — частота релаксации носителей γ^* , проводимость σ_0^* и высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_{∞}^* — оказались существенно отличающимися от параметров исходного кремния. Отличия обусловлены наноразмерными эффектами, приводящими к дополнительному рассеянию носителей заряда на границах включений и к увеличению запрещенной зоны вследствие квантового размерного эффекта (см. далее).

Этот же эффект, а также уменьшение эффективной плазменной частоты ПК приводят к уменьшению коэффициента отражения ПК на самых высоких частотах (около 4000 см^{-1}) по сравнению с коэффициентом отражения исходного материала, что хорошо видно из рис. 3. Действительно, выражение для диэлектрической проницаемости полупроводника с запрещенной зоной E_g может быть записано в виде (см., например, [34])

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + a \left(\frac{\nu_{\text{pl}}}{E_g} \right)^2. \quad (6)$$

Здесь ϵ'_{∞} — высокочастотный диэлектрический вклад, a — постоянная величина порядка 1, определяемая комбинированной плотностью состояний, и ν_{pl} — плазменная частота, определяемая плотностью электронов в валентной зоне. В соответствии с данными, приведенными в [24,35], для кремния $\epsilon'_{\infty} \approx 1$. Из приведенной формулы видно, что диэлектрическая проницаемость ϵ' ПК должна иметь меньшую величину по сравнению с кристаллическим кремнием, поскольку, во-первых, в силу квантового размерного эффекта возрастает величина запрещенной зоны ПК [36–38] и, во-вторых, ПК должен характеризоваться меньшей величиной эффективной плазменной частоты $\nu_{\text{pl}}^{*2} = n^*e^2/(\pi m^*)$ (здесь $n^* = n f$ — эффективная электронная концентрация в ПК). Из (6) следует, что величина диэлектрической проницаемости ПК может быть определена из следующего соотношения, связывающего параметры кристаллического (c-Si) и пористого (PSi) кремния:

$$\frac{\epsilon'_{\text{cSi}} - 1}{\epsilon'_{\text{PSi}} - 1} = \left(\frac{\nu_{\text{pl}}^{\text{c-Si}}}{\nu_{\text{pl}}^{\text{PSi}}} \right)^2 \left(\frac{E_g^{\text{PSi}}}{E_g^{\text{cSi}}} \right)^2. \quad (7)$$

Согласно расчетам [36,37], для кристаллитов кремния размером 5 nm значение E_g составляет 1.5 eV по сравнению с $E_g = 1.1 \text{ eV}$ для монокристалла. В эксперименте величина запрещенной зоны в ПК может зависеть от способа приготовления образцов ПК и лежит в интервале $E_g = 1.8\text{--}2.9 \text{ eV}$ [38]. Из (7) для диэлектрической проницаемости ПК с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.0 \text{ eV}$ получаем $\epsilon' \approx 2.4$, что согласуется с данными, показанными на рис. 4. Этой величиной ϵ' определяются и наблюдаемые в районе 4000 см^{-1} малые значения коэффициента отражения ПК по сравнению с исходным кремнием:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{(\sqrt{\epsilon'} - 1)^2}{(\sqrt{\epsilon'} + 1)^2} \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (8)$$

В приведенном выражении учтено, что высокочастотные значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и показателя преломления n ПК много меньше в сравнении соответственно с мнимой частью диэлектрической проницаемости ϵ'' и показателем ослабления k ($\epsilon'' \approx 0.5 \ll \epsilon' \approx 3$; $n \approx 1.7 \gg k \approx 0.1$). Расчет коэффициента отражения по приведенной формуле дает

$R \approx 5\%$, что также находится в согласии с измеренными данными, показанными на рис. 3.

В спектрах коэффициента отражения и проводимости, показанных на рис. 3 и 4, на частотах в районе 1000 см^{-1} видны особенности, обусловленные наличием линий поглощения. Природа линий связана главным образом с химическими связями, образованными при электрохимическом травлении ПК [39–41]. Это колебания атомов Si в решетке кристаллического кремния; атомов примесного кислорода в решетке кремния, и атомов, химически связанных с поверхностью кремниевых наноструктур. К ним относятся связи Si–H_x (результат травления во фтористо-водородном электролите) и кремний-кислородные связи, характеризующие образование естественного окисла. Наблюдаемые линии поглощения можно разделить на две группы: а) линии, наблюдаемые в образцах, полученных анодированием без иода (образцы B3–E1 и B3–E2); б) линии, наблюдаемые в образцах, полученных с добавлением иода в электролит (образцы B1–E2 и B3–E4). Для линий группы б явно характерна особенность в области частот $150\text{--}300 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров позволила определить существование в образцах B1–E2 и B3–E4 дополнительной низкочастотной линии поглощения, происхождение которой, по-видимому, следует связать с наличием в электролите иода. Основываясь лишь на полученных нами результатах, идентифицировать эту линию не представляется возможным. Для соединения Si–I₄ частота валентных колебаний составляет 168 см^{-1} [42]. Кроме того, измеренные нами спектры КРС кристаллического иода имеют полосы в области 178 и 187 см^{-1} . Однако спектры КРС пленок ПК в области $150\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ не обнаруживают аналогичной полосы поглощения на фоне вклада от сигналов ФЛ и низкочастотного спектра КРС от НК кремния, что может быть связано с малой интенсивностью или с тем, что хемособорванные на ПК атомы иода могут быть неактивны в спектрах КРС.

Из рис. 4 видно, что спектры проводимости и диэлектрической проницаемости ПК качественно различаются: по сравнению с исходным кремнием величина проводимости ПК на низких частотах более чем на два порядка меньше, а диэлектрическая проницаемость оказывается возросшей от отрицательных величин порядка -10 для исходного кремния до положительных значений порядка $2\text{--}7$ для ПК. Основываясь на полученных результатах по диэлектрическим спектрам ПК, можно схематично представить, как эволюционируют широкодиапазонные спектры проводимости и диэлектрической проницаемости монокристаллического кремния при трансформации его структуры в нанопористую. Соответствующие спектры показаны на рис. 5. Высокочастотные (выше 4000 см^{-1}) данные взяты нами из работы [24]. Жирной линией представлены данные для кристаллического кремния, тонкой — для пористого. Основной особенностью в низкочастотных спектрах диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v)$ и проводимости $\sigma(v)$ кристаллического кремния является дисперсия, обусловлен-

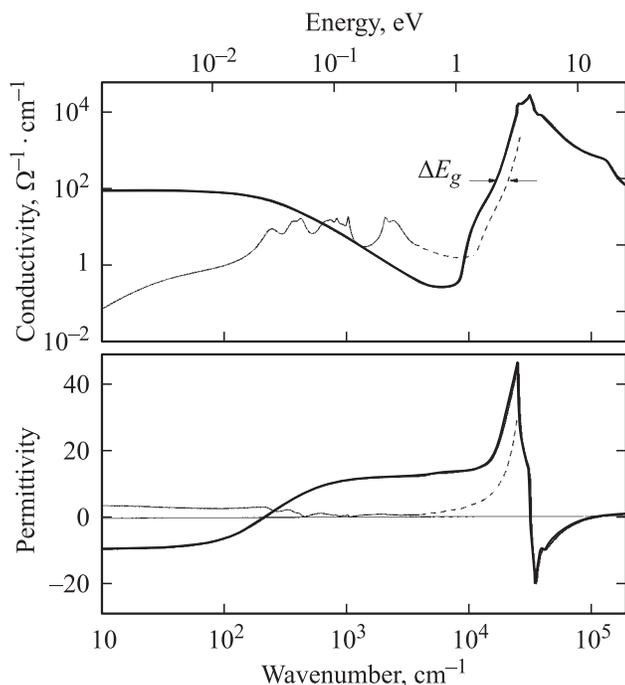


Рис. 5. Панорамные спектры динамической проводимости и диэлектрической проницаемости исходного кристаллического (жирная линия) и нанопористого (тонкая линия) кремния. Высокочастотные (выше 4000 cm^{-1}) данные для кристаллического кремния взяты из работы [24].

ная откликом свободных носителей заряда, термически активированных в зону проводимости: с уменьшением частоты проводимость возрастает, а диэлектрическая проницаемость уменьшается — типичное друдевское поведение [25,30]. В ПК друдевская дисперсия в спектрах $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ исчезает и сменяется возрастающей зависимостью проводимости и практически частотно-независимой диэлектрической проницаемостью. Малая величина проводимости и появление дисперсии типа $\sigma \propto \omega^s$ ($s \approx 1$) характерны для систем в разупорядочении и/или локализацией носителей заряда [43]; очевидно, что эти факторы должны оказывать значительное влияние на электрические свойства нанопористых кремниевых образцов. Сильная дисперсия в спектрах σ и ϵ' выше 10^4 cm^{-1} связана с фундаментальным краем поглощения (фотонное возбуждение носителей из валентной зоны в зону проводимости). Как обсуждалось выше, в ПК край поглощения сдвигается в сторону высоких энергий (штриховые участки), что связано с квантовыми размерными эффектами. Дисперсия на частотах выше 10^5 cm^{-1} связана с межзонными электронными переходами. Мы полагаем, что описанные характерные особенности, наблюдаемые в диэлектрических спектрах кремния при структурной трансформации монокристалл Si—нанопористый Si, могут носить универсальный для слаболегированных полупроводников характер.

4. Заключение

Методами терагерцовой ЛОВ-спектроскопии и инфракрасной Фурье-спектроскопии в диапазоне частот $7\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре выполнены первые измерения спектров коэффициента отражения серии образцов нанопористого кремния, перспективных для исследования процессов ФЛ. Путем анализа спектров отражения с применением модели эффективной среды определены диэлектрические (диэлектрическая проницаемость, частота рассеяния, проводимость) и геометрические (размер, коэффициент заполнения) параметры нановключений кремния и окружающей их диэлектрической матрицы. Найденные параметры кремниевых включений находятся в согласии с данными, полученными из анализа измеренных на тех же образцах спектров комбинационного рассеяния и ФЛ ПК. Установлено, что диэлектрические свойства кремниевых нановключений определяются наноразмерными эффектами — рассеянием носителей тока на границах зерен и увеличением запрещенной зоны вследствие квантового размерного эффекта. В спектре динамической проводимости образцов ПК, приготовленных анодированием в электролитах с иодом, на частотах $150\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ обнаружен резонанс, природа которого может быть связана с наличием хемосорбированного иода на поверхности ПК. Рассматриваются механизмы изменения диэлектрических спектров кремния при трансформации его структуры из монокристаллической в нанопористую, которые могут быть универсальными для слаболегированных полупроводников.

Авторы благодарят А.И. Ритуса и А.Н. Лобанова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] A. Uhler. *Bell Syst. Tech. J.* **53**, 333 (1956).
- [2] С. Ашмонтас, И. Градаускас, В. Загадский, И. Ступакова, А. Сужделлис, Э. Шатковскис. *Письма в ЖТФ* **32**, 8 (2006).
- [3] С.П. Зимин. *Сорос. образоват. журн.* **8**, 101 (2004).
- [4] Y. Posada, L.F. Fonseca, P. Vallejo, L. San Miguel, O. Resto. *J. Appl. Phys.* **99**, 114 313 (2006).
- [5] G. Mattei, V. Valentini, V.A. Yakovlev. *Phys. Stat. Sol.* **197**, 158 (2003).
- [6] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [7] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [8] R.V. Sokolov, M.V. Zamoryanskaya, E.V. Kolesnikova, V.I. Sokolov. *ФТП* **41**, 492 (2007).
- [9] A. Sa'ar, Y. Reichman, M. Dovrat, D. Krapf, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Nano Lett.* **5**, 2443 (2005).
- [10] F. Buda, J. Kohanoff, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1272 (1992).
- [11] А.А. Копылов, А.Н. Холодилов. *ФТП* **31**, 556 (1997).
- [12] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).

- [13] W. Theib. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91 (1997).
- [14] Т.В. Волошина, Т.Н. Заварицкая, И.В. Кавецкая, В.А. Каравански, Д.А. Ромашов. *ЖПС* **69**, 238 (2002).
- [15] G. Kozlov, A. Volkov. In: *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids* / Ed. G. Gruner. Springer, Berlin (1998). P. 51.
- [16] B. Gorshunov, A. Volkov, I. Spektor, A. Prokhorov, A. Mukhin, M. Dressel, S. Uchida, A. Loidl. *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **26**, 1217 (2005).
- [17] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1970). 855 с.
- [18] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [19] Zh. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi, H. Temkin. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2086 (1992).
- [20] В.А. Караванский, А.А. Ломов, Е.В. Ракова, С.А. Гаврилов, Н.Н. Мельник, Т.Н. Заварицкая, В.А. Бушуев. *Поверхность* **12**, 34 (1999).
- [21] G. Polisski, B. Averboukh, D. Kovalev, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1116 (1997).
- [22] R.K. Soni, G.R. Bassam, S.C. Abbi. *Appl. Surf. Sci.* **214**, 151 (2003).
- [23] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, М.Э. Райх, Ал.Л. Эфрос. *ЖЭТФ* **90**, 1795 (1986).
- [24] E.D. Palik. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press, San Diego (1998).
- [25] А.В. Соколов. *Оптические свойства металлов*. ГИФМЛ, М. (1961). 464 с.
- [26] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer, Berlin (1995). 532 p.
- [27] G.L. Carr, R.L. Henry, N.E. Russell, J.C. Garland, D.B. Tanner. *Phys. Rev. B* **24**, 777 (1981).
- [28] G.L. Carr, S. Perkowitz, D.B. Tanner. *Infrared and millimeter waves* / Ed. K.J. Button. Academic press, Inc., Orlando (1985). P. 171.
- [29] U. Kreibig, A. Althoff, H. Pressmann. *Surf. Sci.* **106**, 308 (1981).
- [30] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. Мир, М. (1976). 432 с.
- [31] P.H. Hao, X.Y. Hou, F.L. Zhang, Xun Wang. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3602 (1994).
- [32] L.B. Scaffardi, J.O. Tocho. *Nanotechnology* **17**, 1309 (2006).
- [33] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer. *Phys. Rev. B* **48**, 18 178 (1993).
- [34] M. Dressel, G. Gruner. *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*. Cambridge University Press, Cambridge (2002). 474 p.
- [35] A. MortezaAli, R. Dariani, S. Asgharin, Z. Bayindir. *Appl. Opt.* **46**, 495 (2007).
- [36] N.A. Hill, K.B. Whaley. *Phys. Lett.* **75**, 1130 (1995).
- [37] J.P. Proot, C. Delerue, G. Allan. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992).
- [38] F.P. Romstad, E. Veje. *Phys. Rev. B* **55**, 5220 (1997).
- [39] D.B. Mawhinney, J.A. Glass, Jr., J.T. Yates, Jr. *Phys. Chem. B* **101**, 1202 (1997).
- [40] J. Wang, L. Song, B. Zou, M.A. El-Sayed. *J. Phys. B* **59**, 5026 (1998).
- [41] K.W. Jobson, J.-P.R. Wells, N.Q. Vinh, P.J. Phillips, C.R. Pidgeon, J.I. Dijkhuis. *Phys. Rev. B* **74**, 165 205 (2006).
- [42] T. Shimanouchi. *Tables of molecular vibrational frequencies consolidated*. National Bureau of Standards, Washington, DC (1972). V. I. 160 p.
- [43] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 664 с.