

Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO₂

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

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

† Электротехническая лаборатория,
Цукуба, Япония

(Получена 8 июня 1998 г. Принята к печати 1 июля 1998 г.)

Представлены результаты сравнительного исследования оптического поглощения и фотолюминесценции в слоях пористого кремния, оксидах кремния (SiO и SiO₂) и порошкообразном кремнии. Обнаружена корреляция положения края полосы поглощения, определяемого по данным фотоакустической спектроскопии, а также спектров фотолюминесценции со степенью окисления кремния. Для образцов пористого кремния выявлено различие частотных зависимостей фотоакустического сигнала от энергии квантов возбуждающего света.

Введение

Несмотря на большое число публикаций (см., например, обзор [1]), посвященных пористому кремнию (ПК), вопрос о природе его оптических свойств остается актуальным ввиду чрезвычайно сложного строения данного материала. Поскольку ПК характеризуется огромной (до 600 м²/см³) [2] внутренней поверхностью, его оптические свойства зависят не только от параметров наноструктур, но и от состава их поверхностного покрытия [3–5]. В этой связи исключительно важным представляется выяснение роли различных оксидов, входящих в состав этого материала. С этой целью в настоящей работе проведено сравнительное исследование оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) в образцах пленок ПК и порошкообразных Si, SiO и SiO₂. При этом для исследования поглощения света использовался метод, основанный на фотоакустическом (ФА) эффекте, продемонстрировавший свою высокую эффективность именно для пористых и порошкообразных материалов [6–8].

Методика эксперимента

В работе исследовались слои ПК, сформированные на поверхности монокристаллических пластин кремния *p*-Si с удельным сопротивлением 10 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Для получения ПК использовался процесс анодирования в растворе HF (50%): C₂H₅OH = 1 : 1 при плотности тока 30 мА/см² в течение 5 мин. После электрохимической обработки образцы протравливались в этаноле и просушивались на воздухе. Измерения проводились после выдержки образцов на воздухе в течение нескольких недель. Толщина пористого слоя, измеренная с помощью оптического микроскопа на поперечном срезе, составляла около 15 мкм. Пористость определялась с помощью гравиметрических измерений и была около 80%. Визуально ПК представлял собой зеркально-гладкую, равномерно окрашенную пленку на поверхности кремниевой пластины.

Мы использовали также порошкообразные Si (99.99% производства фирмы f-Chemical), SiO (99.9% производства Nacalai Tesque Inc.), SiO₂ (99.995% производства Aldrich Chem. Co.).

Измерения фотолюминесценции проводились при комнатной температуре с возбуждением излучением гелий-неонового лазера (633 нм), используя спектрометр фирмы Renishaw.

Как уже отмечалось, для получения спектров поглощения света использовался фотоакустический (ФА) эффект, который является причиной возникновения ФА сигнала с амплитудой, пропорциональной коэффициенту поглощения света [6]. Принципиальной особенностью этого метода, делающей его особенно эффективным при исследовании пористых слоев, является возможность получения спектров поглощения без отделения пленки ПК от непрозрачной кремниевой подложки. Для измерений использовался модернизированный ФА спектрометр фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001). Измерения проводились при комнатной температуре в спектральном диапазоне от 200 до 1500 нм с шагом 2 нм. Для модулирования светового пучка в диапазоне частот от 20 до 5000 Гц использовался механический прерыватель. Для учета спектрального распределения излучения использовавшегося источника света (ксеноновая лампа сверхвысокого давления с решеточным монохроматором) спектральные зависимости амплитуды ФА сигнала, зарегистрированные при выбранной частоте модуляции света, нормировались на ФА спектр, полученный на той же частоте для образца углеродной сажи (carbon black). Спектр поглощения последнего можно считать совпадающим со спектром поглощения абсолютно черного тела [6].

Принимая во внимание, что для углеродной сажи с большой точностью выполняется линейная зависимость логарифма амплитуды ФА сигнала от логарифма частоты модуляции света [6], были определены частотные характеристики системы регистрации, включающей чувствительный микрофон и соответствующие усилители. Полученные таким образом частотные характеристики

использовались для нормировки экспериментальных зависимостей амплитуды ФА сигнала от частоты модуляции света.

Результаты и их обсуждение

Из всех исследованных объектов заметная фотолуминесценция была зарегистрирована для слоев ПК и для оксида SiO. Соответствующие спектры приведены на рис. 1 вместе со спектром, зарегистрированным для порошка SiO₂. Максимум интенсивности ФЛ для ПК был расположен около 730 нм, а для SiO — около 770 нм. Кроме этого в спектре порошка SiO (рис. 1, кривая 2) присутствует относительно слабая линия в области 650 нм, представляющая собой линию комбинационного рассеяния света на частоте 480 см⁻¹, характерную для связей Si–O–Si и для связей Si–Si в аморфном кремнии [9]. Линия с аналогичным спектральным положением была зарегистрирована также для порошка SiO₂ (рис. 1, кривая 3).

Сходство спектров ФЛ для слоев ПК и образцов SiO, на наш взгляд, свидетельствует о взаимосвязи природы оптических свойств данных материалов. Например, это может быть обусловлено наличием в обоих материалах кластеров кремния нанометровых размеров. Последние, как известно [1], характерны для ПК высокой пори-

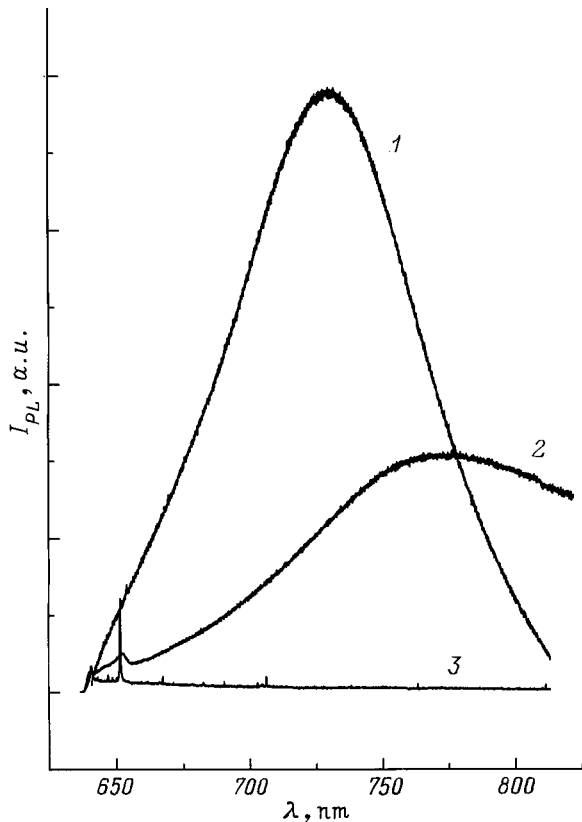


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции $I_{PL}(\lambda)$ для пористого кремния (1) и оксида SiO (2), а также записанный при тех же условиях спектр двуокиси кремния SiO₂ (3).

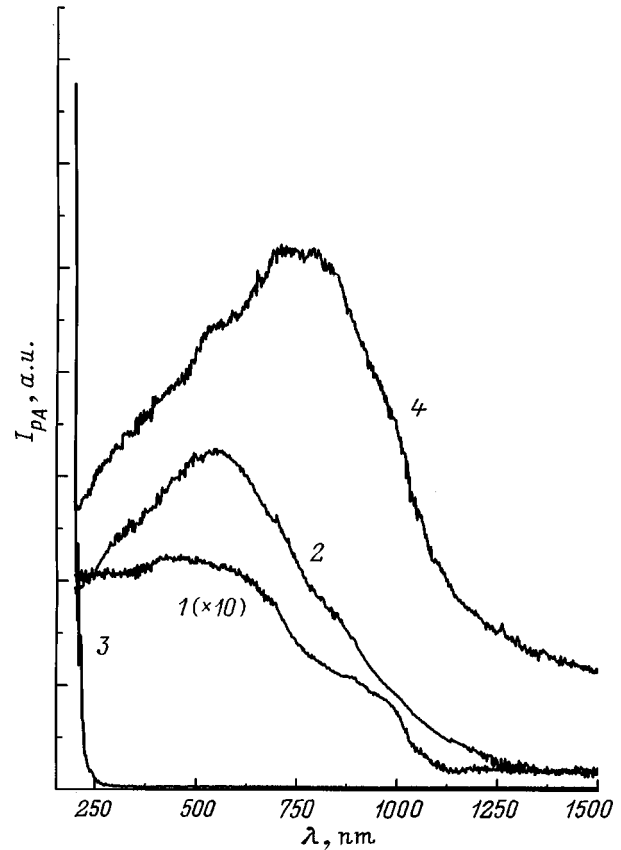


Рис. 2. Спектральные зависимости амплитуды ФА сигнала $I_{PA}(\lambda)$ для пористого кремния (1), оксидов SiO (2) и SiO₂ (3), а также для порошка Si (4), зарегистрированные при частоте модуляции света 90 Гц.

стости. Для образцов SiO кремниевые кластеры скорее всего могут быть связаны с областями нарушенной стехиометрии. Такие области можно рассматривать и как места локализации дефектов в щели подвижности аморфного материала. Подобные дефекты либо просто "залечиваются", либо соответствующие энергетические переходы смещаются в высокоэнергетическую область при дополнительном окислении кремния и образовании SiO₂. Следовательно, они не могут быть возбуждены использованным в данной работе излучением с длиной волны 633 нм, о чем свидетельствует отсутствие заметной ФЛ для использованных образцов SiO₂.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости амплитуды ФА сигнала ($I_{PA}(\lambda)$), зарегистрированные при частоте модуляции света 90 Гц. Значительное различие в амплитуде ФА сигнала для порошкообразных образцов и для тонких пленок ПК объясняется механизмом ФА эффекта, вследствие которого основной вклад в I_{PA} дает энергия света, поглощенного на глубине, приблизительно равной длине термодиффузии: $\mu = [2k/(2\pi\nu\rho C)]^{1/2}$, где k — теплопроводность, C — удельная теплоемкость, ρ — плотность исследуемого материала, ν — частота модуляции света. Для порошкообразных материалов

длина термодиффузии при низких частотах модуляции заведомо превышает глубину поглощения света, при этом толщина образца, которая в данном случае определяется толщиной слоя порошка в измерительной ячейке и в наших экспериментах была около 2 мм, превышает длину термодиффузии. В случае ПК толщина пленки оказывается при этих же частотах значительно меньше длины термодиффузии, что заметно снижает амплитуду ФА сигнала. По этой же причине в спектрах ПК (рис. 2, кривая 1) проявляются две характерные спектральные особенности, одна из которых в области 750 нм соответствует краю поглощения в пористом слое, а другая, около 1100 нм, соответствует краю фундаментального поглощения в монокристаллах кремния [7].

Спектральное поведение зависимости $I_{PA}(\lambda)$ для порошков Si, SiO, SiO₂ соответствует хорошо известным спектрам поглощения этих материалов [10], за исключением заметного снижения амплитуды ФА сигнала для Si и SiO в видимом диапазоне с уменьшением длины волны света. Эта особенность ФА спектров может быть обусловлена значительным рассеянием света при его распространении в порошкообразном материале. Эффективность такого рассеяния увеличивается при уменьшении длины волны, а также вследствие увеличения коэффициента зеркального отражения от граней отдельных частиц порошка аналогично тому, как это имеет место в алмазных порошках [8].

Приведенные выше соображения подтверждаются формой спектральных зависимостей $I_{PA}(\lambda)$, полученных для тех же материалов при более высокой частоте модулирования света (1500 Гц) (см. рис. 3). Во-первых, за счет изменения соотношения толщины пленки ПК и длины термодиффузии увеличивается относительная амплитуда ФА сигнала. В ФА спектре для ПК (кривая 1) отсутствует специфическая особенность в области 1100 нм, обусловленная монокристаллической кремниевой подложкой. Это означает, что длина термодиффузии не превышает толщину пористого слоя (15 мкм). Аналогичная причина объясняет отсутствие заметного снижения амплитуды ФА сигнала для порошков Si и SiO в коротковолновой части спектра. Для высоких частот длина термодиффузии оказывается сравнимой с размерами частиц порошка, поэтому снижается число граней, через которые проходит и при этом рассеивается свет.

Необходимо отметить некоторое увеличение амплитуды ФА сигнала для ПК в ультрафиолетовой (УФ) области спектра, которое, очевидно, можно считать следствием наличия в составе пористой пленки оксидных соединений типа SiO_x с $x \approx 2$. Такая возможность неоднократно отмечалась в литературе (см., например, [3–5]). Сравнение спектров $I_{PA}(\lambda)$, полученных для ПК при разных частотах модуляции света, позволяет предположить, что распределение различных оксидов кремния по толщине пленки неоднородно и состав пленки в ее приповерхностной области наиболее близок к SiO₂ [10]. Такое изменение оптического поглощения по глубине

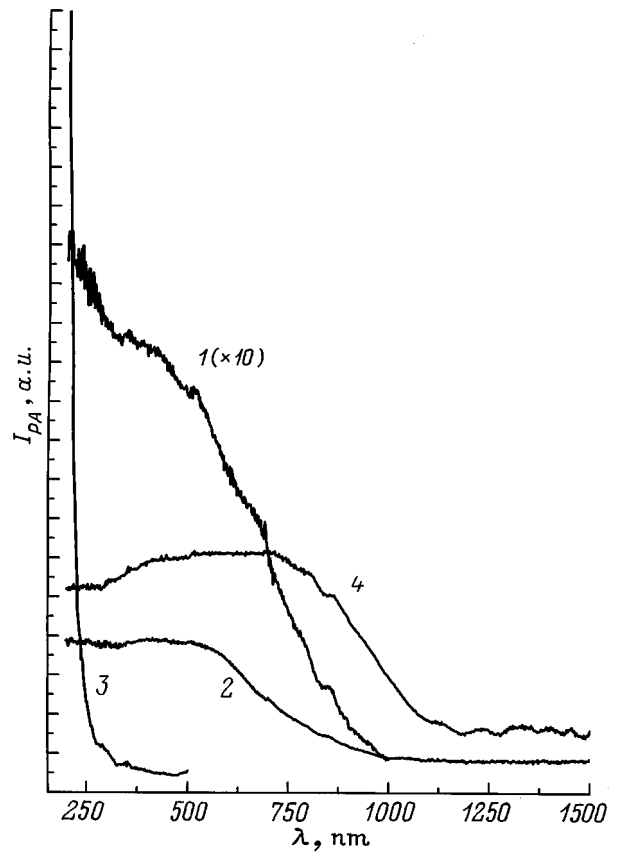


Рис. 3. Спектральные зависимости амплитуды ФА сигнала $I_{PA}(\lambda)$ для пористого кремния (1), оксидов SiO (2) и SiO₂ (3), а также для порошка Si (4), зарегистрированные при частоте модуляции света 1.5 кГц.

коррелирует с фотолуминесцентными свойствами ПК, для которых путем прямых измерений было установлено значительное уменьшение квантовой эффективности с расстоянием от внешней поверхности пленки ПК [11].

Отмеченная выше зависимость ФА сигнала от частоты модуляции света позволяет определить один из наиболее важных физических параметров пленок ПК — коэффициент теплопроводности (k). Ранее мы уже делали грубую оценку величины k на основе ФА измерений [7], в данной работе проведено более подробное исследование частотной зависимости ФА сигнала для ПК, результаты которого представлены на рис. 4, на котором такие зависимости показаны в двойных логарифмических координатах. Для большинства практически встречающихся случаев амплитуда ФА сигнала обратно пропорциональна частоте модуляции света ν [6,8], что было зарегистрировано для всех порошковых образцов Si, SiO, SiO₂ и для монокристаллического кремния независимо от спектрального состава возбуждающего света. Такая же обратно пропорциональная зависимость от частоты была получена и для образцов ПК при использовании ИК излучения (900 нм), проходящего через пористый слой и поглощаемого в подложке (зависимость 1 на рис. 4).

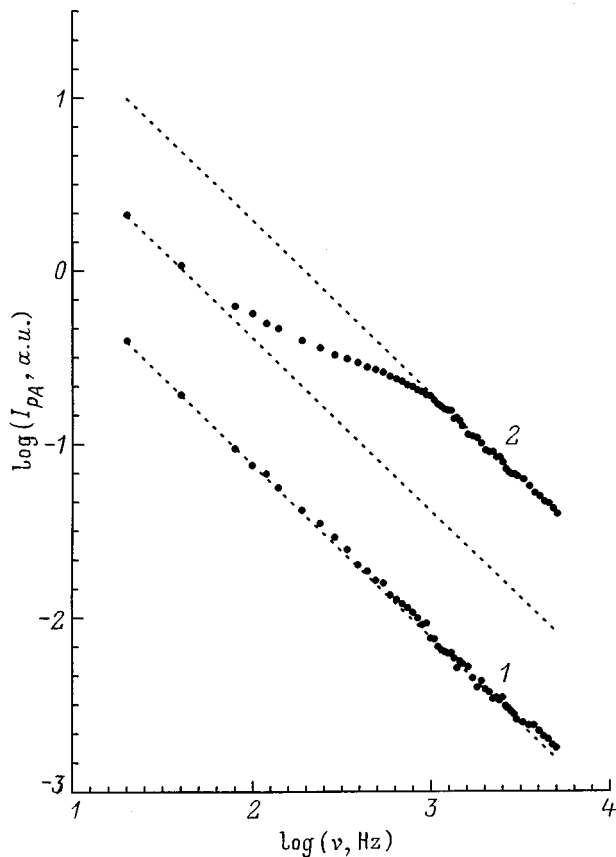


Рис. 4. Частотная зависимость амплитуды ФА сигнала для пористого кремния в двойных логарифмических координатах при возбуждении светом с длиной волны 900 нм (1) и 300 нм (2). Пунктиром показан ход зависимости $I_{PA} \sim 1/\nu$.

Для более коротковолнового излучения (300 нм), эффективно поглощаемого в пленке ПК (зависимость 2 на рис. 4), линейный ход зависимости $\log(I_{PA})$ от $\log(\nu)$ наблюдается на начальном участке (в низкочастотной области) и при ν более 1 кГц.

Как уже отмечалось выше, амплитуда ФА сигнала определяется количеством тепла, выделяемого вследствие поглощения света на глубине порядка длины термодиффузии (μ). Основная часть УФ излучения поглощается в тонкой пленке ПК, однако при низких частотах модуляции тепло распространяется в глубь кристаллической подложки, имеющей отличные от ПК теплофизические параметры, определяющие в данном случае величину ФА сигнала. При увеличении частоты модуляции света происходит постепенное уменьшение длины термодиффузии, которая становится, очевидно, сравнимой с толщиной пористого слоя (15 мкм) при частоте около 1 кГц. Дальнейшее увеличение частоты ведет к линейной зависимости $\log(I_{PA})$ от $\log(\nu)$, характерной для однородных материалов. При использовании ИК излучения характер частотной зависимости определяется глубиной поглощения света, для которого пленка ПК практически прозрачна.

Исходя из известной пористости ПК — 80%, а также из табличных данных для плотности $\rho = 2.328 \text{ г/см}^3$ и удельной теплоемкости $C = 0.7 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$ кремния мы получаем, что в соответствии с выражением для длины термодиффузии (μ) теплопроводность пористого кремния составляет величину около $k \approx 1.2 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, что несколько выше значения, полученного нами в работе [7], благодаря более точному методу. Эта оценка не учитывает неоднородности ПК по составу. Чрезвычайно низкая теплопроводность представляет интерес с точки зрения практического использования ПК, а также для правильной интерпретации данных различных исследований с использованием методов, вызывающих нагрев пористого слоя, как это происходит, например, при изучении комбинационного рассеяния света [12].

Таким образом, полученные с помощью фотоакустической спектроскопии данные об оптическом поглощении и результаты исследования фотолюминесценции в образцах пористого кремния и оксидах SiO и SiO₂ свидетельствуют о наличии определенной корреляции степени окисления кремния и оптических свойств пористого слоя. Наиболее вероятным представляется, что за формирование спектра поглощения ПК ответственны как кремниевая матрица, так и оксидные составляющие поверхностного покрытия. Люминесцентные свойства ПК зависят от различных дефектов в нестехиометрическом оксиде SiO_x.

В заключение один из авторов (А.Н. Образцов) хотел бы выразить признательность Международному фонду Мацумае за предоставление стипендии, благодаря которой стало возможным появление данной работы. Другой автор (В.Ю. Тимошенко) благодарит ГНТП России "Физика твердотельных наноструктур" за финансовую поддержку части работы.

Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] G. Bomchil, A. Halimaouri, R. Herino. *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**, 604 (1989).
- [3] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Б.М. Булах, О.Д. Смяян, А.Л. Капитанчук, С.О. Антонов. *ФТП*, **30**, 1507 (1996).
- [4] W.E. Carlos, S.M. Prokes. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1653 (1995).
- [5] H. Tamura, M. Rückschloss, T. Wirschem, S. Vepřek. *Thin Sol. Films*, **255**, 92 (1995).
- [6] A. Rosencwaig. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley & Sons, 1980) p. 95.
- [7] А.Н. Образцов, Х. Окуши, Х. Ватанабе, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **31**, 629 (1997).
- [8] А.Н. Obratsov, I.Yu. Pavlovsky, T. Izumi, H. Okushi, H. Watanabe. *Appl. Phys. A*, **65**, 505 (1997).
- [9] F.L. Gakeener, A.E. Geissberg. *J. de Phys. C9*, **43**, 343 (1982).
- [10] H.R. Philipp. *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 1935 (1971).

- [11] А.Н. Образцов, В.А. Караванский, Х. Окуши, Х. Ватанабе. Поверхность, № 1, 64 (1998).
[12] В.А. Караванский, А.Н. Образцов. ФТП, **29**, 582 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

A comparative study of optical properties of porous silicon, SiO and SiO₂ oxides

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

* Moscow State Lomonosov University,
119899 Moscow, Russia

† Electrotechnical Laboratory,
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Abstract Results of comparative study of optical absorption in porous silicon layers, silicon oxides (SiO and SiO₂) and silicon powder are presented. A correlation has been observed between the absorption edge (found by photoacoustic spectroscopy data) and photoluminescence spectra as well as silicon oxidation degree. Differences in frequency dependences of photoacoustic signal from porous silicon samples were detected under excitation with different quantum energies.