

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

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

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 3 сентября 1993 г. Принята к печати 30 сентября 1993 г.)

Исследованы фотолюминесценция, фотопроводимость, оптическое поглощение и температурная зависимость сопротивления пористого кремния, отделенного от подложки исходного монокристаллического кремния. Спектры фотолюминесценции при 77 К выявили существенное различие между дальней и ближней от поверхности подложки сторонами пористого кремния. Край оптического поглощения хорошо соответствует длинноволновой части спектров фотолюминесценции и фотопроводимости. Температурная зависимость сопротивления пористого кремния имеет активационный характер с энергией активации (0.33 ± 0.05) эВ.

После обнаружения Канхамом [1] фотолюминесценции (ФЛ) в видимой части спектра на кремнии, подвергнутом электрохимическому травлению (в результате на поверхности образуется слой пористого кремния), исследованию пористого кремния (ПК) посвящается все больше работ. В этих работах, как правило, исследуется ПК, неотделенный от подложки кремния, на которой он был получен. В настоящей работе мы исследуем оптическое поглощение, фотолюминесценцию, фотопроводимость и температурную зависимость сопротивления ПК, отделенного от исходной пластины кремния.

Для получения ПК анодирование проводилось на кремниевых эпитаксиальных структурах типа $p-p^+$ [удельное сопротивление эпитаксиального слоя $2.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, ориентация (111)]. В качестве электролита использовался раствор $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Плотность тока составляла 180 mA/cm^2 , время анодирования 15 мин. Процесс анодирования проводился таким образом, что образующаяся при этом пленка ПК к концу процесса самопроизвольно отделялась от подложки. Ее толщина обычно составляла 30—40 мкм, цвет золотисто-желтый, блестящий. Визуальных различий в наружной и нижней сторонах пленки не было. Исследования пленок под микроскопом показывают, что их поверхность негладкая, а сама пленка имеет тенденцию расслаиваться, разделяясь на тонкие прозрачные чешуйки, плоскости которых ориентированы преимущественно параллельно поверхности пластины, подвергнутой анодированию.

Фотолюминесценция свободного ПК была исследована при 300 и 77 К при возбуждении аргоновым лазером ILA-120-1 фирмы «Карл Цейсс». Энергия фотонов накачки $h\nu_p = 2.52$ эВ при мощности в пучке падающего на образец излучения 10—40 мВт и диаметре пучка $\sim 1 \text{ мм}^2$. Спектры ФЛ возбуждались как с наружной стороны пленок ПК, так и со стороны, граничившей с пластиной кремния во время отделения пленки ПК от подложки, и регистрировались с той же стороны образца, с которой осуществлялась накачка. Спектры, полученные при измерениях с наружной стороны, имеют такой же вид, как и для неотделенных от подложки пленок ПК [2—4], и показаны на рис. 1, а (кривые 1, 2). Как показывают измерения, форма и спектральное

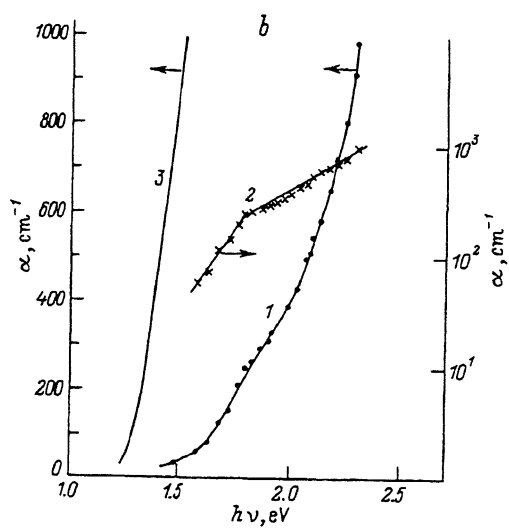
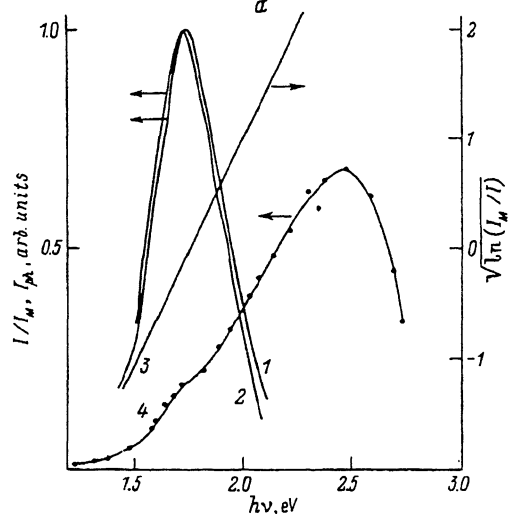


Рис. 1. Спектры ФЛ оптического поглощения и фотопроводимости, полученные при освещении свободной пленки ПК с наружной стороны. *a*: 1, 2 — спектры ФЛ; 3 — зависимость $y = \sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$, значения y при $h\nu < 1.75$ эВ приведены со знаком минус; 4 — спектр фотопроводимости. *T*, К: 1—77, 2—4—300. *b*: коэффициент поглощения в линейном (1, 3) и полулогарифмическом (2) масштабах. 1, 2 — ПК, 3 — монокристаллический кремний.

положение максимума полосы ФЛ при возбуждении с наружной стороны не зависят от интенсивности возбуждения при уменьшении интенсивности возбуждения от 40 мВт/мм² последовательно в 3.25, 7.75, 26, 55 и 426 раз с помощью нейтральных фильтров. На рис. 1, *a* приведена также зависимость величины $\sqrt{\ln(I_M/I)}$ от энергии фотонов для полосы ФЛ при 300 К (I — интенсивность ФЛ, I_M — ее значение в максимуме). При такой обработке спектра экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что свидетельствует о гауссовской форме полосы ФЛ.

Спектр ФЛ, измеренный при возбуждении нижней стороны поверхности пленки, граничившей с исходным кремнием, показан на рис. 2. При 300 К он совпадает со спектром от наружной стороны ПК, измеренным при той же температуре. С понижением температуры до 77 К кроме основной полосы с максимумом при 1.75 эВ в спектре появляется дополнительная

полоса с максимумом при 1.48 эВ. По интенсивности дополнительная и основная полосы ФЛ отличаются на 10—15%, причем вклад длинноволновой полосы возрастает с увеличением мощности накачки быстрее, чем коротковолновой. Как видно из рис. 2, уменьшение мощности накачки G в 7.75 раз приводит к изменению вида спектра ФЛ из-за уменьшения интенсивности излучения в области $h\nu = 1.35—1.55$ эВ.

На рис. 1, *b* приведен спектр поглощения ПК (кривая 1). Измерения проводились при освещении наружной стороны пленки. Коэффициент поглощения α определен из измерений пропускания t , которое в области прозрачности за краем поглощения достигает величины $t_0 = 0.10—0.15$ для разных образцов. Вероятно, t_0 занижено из-за рассеяния света при многократных отражениях на границах «чешуек», образующих образец. Поэтому коэффициент поглощения вычислялся из выражения $t = t_0 \exp(-\alpha d)$ с использованием экспериментальных величин t_0 (d — толщина образца). Край поглощения ПК

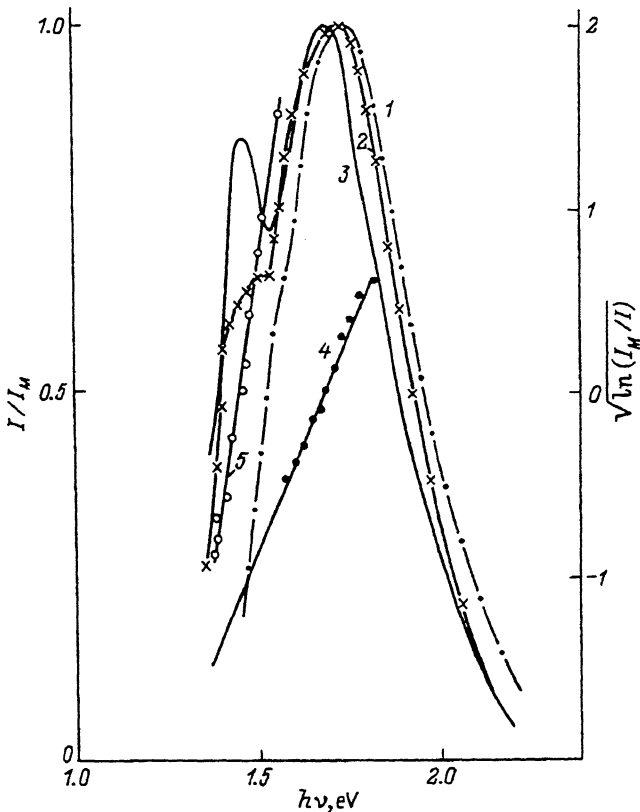


Рис. 2. Спектральные зависимости фотолуминесценции свободного ПК, полученные при возбуждении со стороны нижней поверхности (левая шкала), и спектральная зависимость $\sqrt{\ln(I_M/I)}$ (правая шкала). T, K : 1, 4, 5 — 300; 2, 3 — 77; интенсивность возбуждения G , отн. ед.: 1, 3 — 1, 2 — 0.13. $\sqrt{\ln(I_M/I)}$: 4 — для основной полосы, 5 — для дополнительной.

находится при $h\nu > 1.6$ эВ. Для сравнения на рис. 1, *b* приведен край поглощения монокристаллического кремния (кривая 3), который резко отличается от края поглощения ПК как по положению, так и по форме. Зависимость $\alpha = f(h\nu)$ для ПК не подчиняется в отличие от зависимости для монокристаллического кремния какой-либо степенной функции, свидетельствующей о непрямом крае поглощения. Здесь же (кривая 2) показана зависимость $\lg \alpha = f(h\nu)$ для ПК. Экспериментальные точки ложатся на две экспоненты с разными наклонами, подчиняясь, по-видимому, урбаховскому правилу, свидетельствующему о значительной неупорядоченности структуры ПК.

В той же спектральной области, где расположен край поглощения ПК, находится и длинноволновый край основной полосы ФЛ. Край дополнительной полосы, которая наблюдается только при возбуждении ФЛ на нижней стороне ПК, заходит в область прозрачности. Поэтому можно полагать, что основная полоса ФЛ обусловлена теми же переходами, что и край поглощения, а дополнительная полоса связана с участием уровней примесей или дефектов. Эти дефекты при комнатной температуре активированы и не дают вклада в ФЛ, а при 77 К они заполняются и могут участвовать в ФЛ. Рост интенсивности дополнительного максимума при увеличении мощности накачки G связан, скорее всего, с изменением положения квазиуровня Ферми E_F с изменением

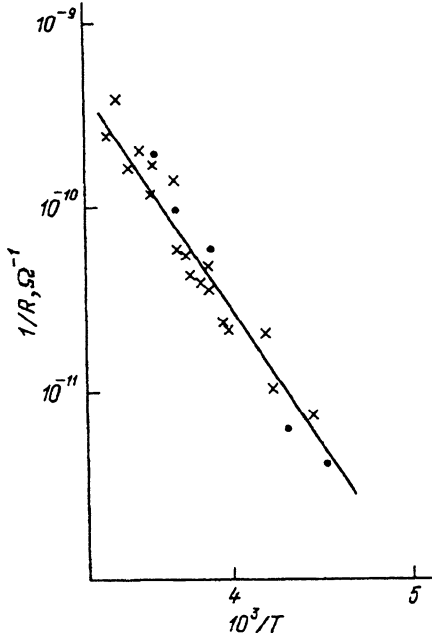


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости свободного пористого кремния.

Г. Если излучательная рекомбинация идет через глубокий уровень, то при слабой накачке квазиуровень Ферми находится от разрешенной зоны дальше, чем уровень центра излучательной рекомбинации, а при увеличении накачки квазиуровень Ферми приближается к разрешенной зоне. Оценку изменения положения E_F можно сделать следующим образом. Если изменение концентрации носителей тока $\Delta h \sim N_c \exp(-E_F/kT) \sim G\tau$, где τ — время жизни носителей тока и $\tau = \text{const}$, то $\Delta E_F = E_{F1} - E_{F2} = kT \cdot \ln(G_1/G_2)$, где E_{F1} и E_{F2} соответствуют разным уровням накачки G_1 и G_2 . В результате получаем $\Delta E_F \approx 14$ мэВ. Такое изменение положения квазиуровня Ферми должно привести к существенному изменению интенсивности дополнительной полосы ФЛ.

Для определения изменения интенсивности этой полосы мы выполнили ее выделение из общего спектра ФЛ при 77 К. Поскольку центральная часть основной полосы подчиняется распределению Гаусса (рис. 2, прямая 4), экстраполировав ее в область $1.6 \text{ эВ} > h\nu > 1.4 \text{ эВ}$ по формуле для распределения Гаусса и вычтя полученные значения из общего экспериментального спектра ФЛ, мы выделили дополнительную полосу при обоих значениях G . При этом $I_M = 0.65$ отн. ед. при полной накачке и $I_M = 0.25$ в тех же единицах при уменьшении накачки в 7.75 раз. Отметим, что выделенная таким образом дополнительная полоса также имеет гауссовскую форму, так как зависимость $\sqrt{\ln(I_M/I)} = f(h\nu)$ для нее также прямая линия (рис. 2, кривая 4).

Возможно также, что наличие дополнительной длинноволновой полосы в спектре ФЛ при возбуждении с нижней стороны пленки, ближайшей к матрице, отражает тот факт, что вблизи поверхности кремния только начинает формироваться ПК. Тогда возможно, что микрокристаллические структуры в прилегающей к кремнию области имеют большие размеры. В этом случае квантовое уширение зоны должно быть меньше и полоса ФЛ должна быть смещена в длинноволновую сторону относительно уже полностью сформированного ПК.

На рис. 1, а показан спектр фотопроводимости свободного ПК. Его максимум смещен в коротковолновую сторону относительно края поглощения и максимума ФЛ, однако его длинноволновая часть хорошо повторяет спектр поглощения, что соответствует $I_{ph} \sim [1 - \exp(-ad)]$ для случая $ad \ll 1$, где I_{ph} — фототок.

На рис. 3 показана зависимость проводимости $1/R$ свободного ПК от температуры. Экспериментальные точки хорошо группируются около прямой в координатах $\lg(1/R) \sim f(1/T)$. Поэтому можно полагать, что проводимость обусловлена присутствием примесей с энергией активации (0.33 ± 0.05) эВ. Следует заметить, что эта величина хорошо коррелирует с энергией активации, полученной из анализа температурного гашения фотолюминесценции ПК [5, 6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] А. И. Старухин, А. А. Лебедев, Б. С. Разбирин, Л. М. Капитонова. Письма ЖТФ, 18, № 6, 60 (1992).
- [3] X. L. Zheng, W. Wang, H. C. Chen. Appl. Phys. Lett., 60, 9861 (1992).
- [4] C. H. Perry, Lu Feng, F. Namavar, N. M. Kalkhoron, R. A. Soref. Appl. Phys. Lett., 60, 3117 (1992).
- [5] Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М.: Иностран. лит. (1961).
- [6] Л. М. Капитонова, А. А. Лебедев, А. Д. Ременюк, Ю. В. Рудь. Письма ЖТФ, 19, № 13, 32 (1993).

Редактор Т. А. Полянская
