

# Взаимосвязь морфологии пористого кремния с особенностями спектров комбинационного рассеяния света

© Б.М. Булах, Б.Р. Джумаев, Н.Е. Корсунская<sup>†</sup>, О.С. Литвин,  
Т.В. Торчинская, Л.Ю. Хоменкова, В.А. Юхимчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 13 июня 2001 г. Принята к печати 11 июля 2001 г.)

Исследованы структурные характеристики и спектры комбинационного рассеяния света слоев пористого кремния. Показано, что эффект усиления интенсивности сигнала рамановского рассеяния от пористого кремния по сравнению с интенсивностью сигнала от подложки связан с присутствием в образцах пор микронных размеров. Предложена модель, позволяющая объяснить это усиление и форму сигнала, в том числе совпадение сигнала от пористого слоя по форме и положению с линией от кремниевой подложки.

## 1. Введение

Для выяснения механизма свечения пористого кремния (*por-Si*), а также для его практического применения желательно получение информации о его структуре неразрушающими методами. В этом случае часто используются методы комбинационного рассеяния света (КРС) [1,2] и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [3,4].

Однако использование этих методов в случае *por-Si* наталкивается на определенные трудности. При этом если для АСМ они известны и связаны в основном с его разрешающей способностью, то в случае спектроскопии КРС ситуация не столь проста. Например, кроме ряда хорошо известных эффектов, влияющих на результаты исследований КРС (в частности, связанных с разогревом образца, механическими напряжениями и др.), в работе [5] наблюдалось явление, которое до сих пор не получило однозначной интерпретации: в ряде случаев интенсивность линии КРС от пористого слоя существенно (до 10 раз) превышала интенсивность линии от подложки при совпадении их частотного положения и формы. Авторы этой работы высказали предположение, что описанный эффект связан с присутствием в слое *por-Si* значительного количества „квантовых“ кристаллитов, ориентированных строго перпендикулярно подложке. При этом возрастание интенсивности сигнала КРС обусловлено увеличением глубины проникновения света в такие кристаллиты по сравнению с объемным кремнием вследствие увеличения ширины их запрещенной зоны за счет квантово-размерного эффекта. Очевидно, что для подтверждения этой гипотезы и выяснения отличий между „обычными“ слоями *por-Si* и слоями, в которых проявляется эффект усиления, имеет смысл проведение независимых исследований их структуры.

С другой стороны, возможны и другие объяснения увеличения интенсивности сигнала КРС. В частности, оно может быть в принципе связано с поверхностным усилением (гигантское КРС) или с резонансным КРС [6].

В данной работе проведено сопоставление результатов исследования слоев *por-Si* методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также методами АСМ и КРС и дано альтернативное объяснение описанному выше эффекту.

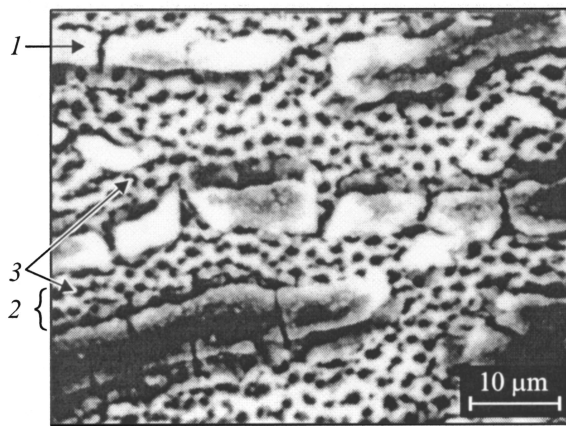
## 2. Методика эксперимента

Слои *por-Si* были получены методом анодного травления Si-подложек *p*-типа с удельным сопротивлением  $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией (100). Для получения слоев с различной структурой варьировались состав электролита и режимы анодирования. В качестве электролита использовался спиртовой раствор концентрированной плавиковой кислоты разного состава: содержащий воду  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1:2) — образцы группы А, и не содержащий ее (тот же состав с пропорциями 1:0:1 или 2:0:1) — образцы группы В. Плотность тока анодирования ( $j_A$ ) изменялась в пределах 5–100  $\text{мА}/\text{см}^2$ , а время травления ( $\Delta t_A$ ) варьировалось от 5 до 40 мин. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Для изучения структуры слоев использовались оптический NEOPHOT-21 и сканирующий электронный JSM-T20 (JEOL) микроскопы, а также атомно-силовой микроскоп Nanoscope IIIa (Digital Instruments). В последнем случае измерения проводились в „tapping“-моду. Радиус закругления кремниевого зонда составлял 5–10 нм. Для более надежного выявления узких пор, одновременно с режимом регистрации топографии поверхности по изменению амплитуды колебаний зонда, использовался режим изменения фазы резонансного колебания зонда.

Измерение спектров КРС проводилось при комнатной температуре с помощью установки, собранной на базе спектрометра ДФС-24. Для возбуждения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 487.9 нм. Плотность мощности лазерного излучения не превышала 1.5  $\text{Вт}/\text{см}^2$ . Сигналы регистрировались охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-136 в режиме „счета фотонов“.

<sup>†</sup> E-mail: kors@lumin.semicond.kiev.ua  
Tel.: 38(044)2657234



**Рис. 1.** СЭМ изображение поверхности образца *por-Si* группы А, анодированного при  $j_A = 50 \text{ мА/см}^2$  и  $\Delta t_A = 10$  мин. 1 — островки, 2 — канавка с макропорами, 3 — макропоры.

### 3. Результаты

#### 3.1. Исследование макроструктуры слоев *por-Si*

**3.1.1. Образцы группы А.** Как показали проведенные исследования, макроструктура слоев *por-Si*, полученных анодированием в электролите  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$ , существенно зависит от режимов анодирования. При малых временах ( $\Delta t_A$ ) и токах ( $j_A$ ) травления слои *por-Si* получаются довольно однородными. С ростом  $j_A$  или  $\Delta t_A$  в них появляются канавки, которые разделяют достаточно большие (порядка десятков микрон) однородные области (островки). При этом канавки оказываются пронизанными порами микронных размеров (макропорами), разделенными кремниевыми перегородками также микронных размеров (рис. 1). Следует отметить, что островки таких пор не содержат.

Дальнейшее увеличение  $j_A$  или  $\Delta t_A$  приводит к расширению канавок и соответственно к сужению островков между ними. Одновременно увеличивается диаметр макропор, что приводит соответственно к уменьшению толщины перегородок между ними. При достаточно большом токе или времени травления островки могут быть полностью стравлены, и в этом случае весь слой представляет собой структуру, целиком пронизанную макропорами.

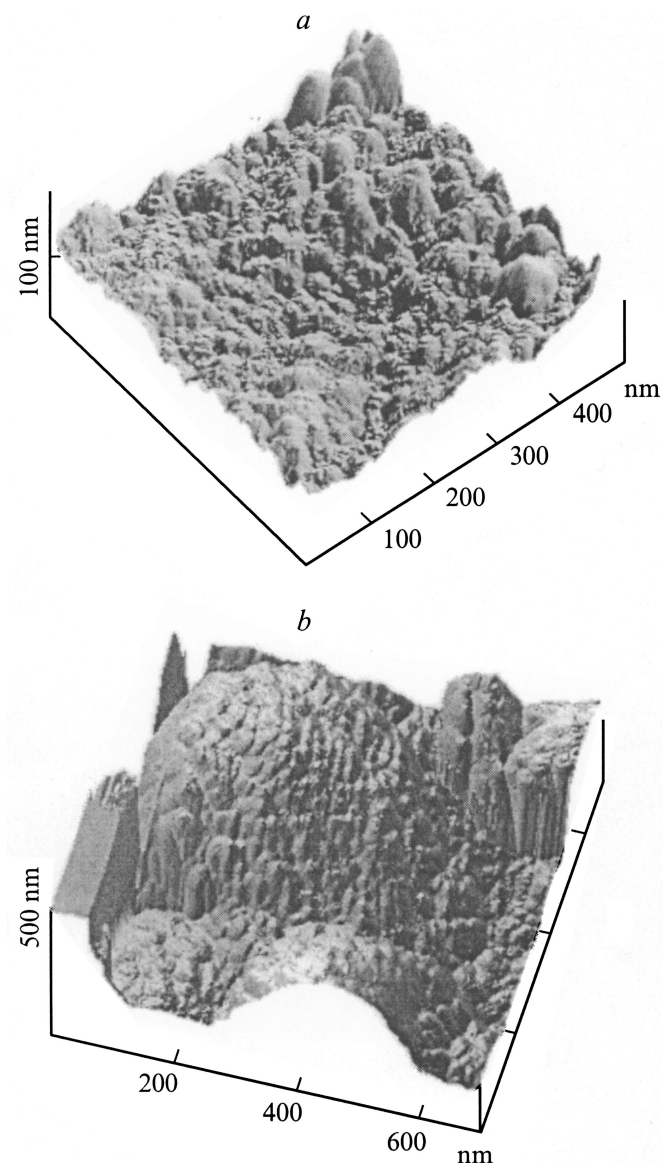
**3.1.2. Образцы группы В.** При анодировании кремния в безводном травителе ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:0:1$  и  $2:0:1$ ) образования макропор не наблюдалось при всех использованных режимах травления.

#### 3.2. Исследование наноструктуры слоев *por-Si*

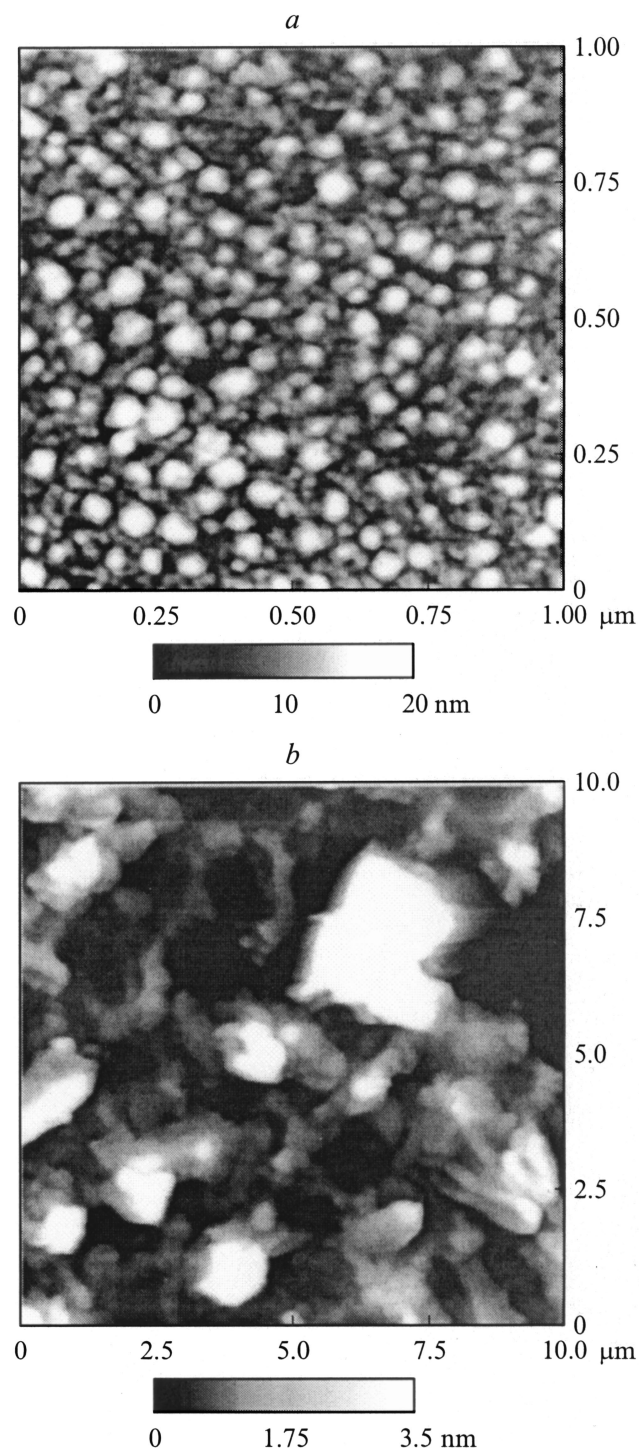
Как показали АСМ исследования образцов группы А, островки между канавками, не имеющие выраженной макропористой структуры, и перегородки между порами

состоят из холмов нанометровых размеров (рис. 2, а). Эти холмы, очевидно, соответствуют вершинам кремниевых кристаллитов, а углубления между ними — выходу на поверхность узких (нанометровых) пор. Подобная структура наблюдается также на дне и на стенках макропор, т. е. макроструктура образцов группы А промодулирована нанорельефом.

В образцах группы А латеральные размеры холмов, определенные из поперечных сечений АСМ изображений как их максимальные линейные размеры у основания, лежат в пределах 15–150 нм. Отметим, что в некоторых случаях (например, для образца, полученного при  $j_A = 100 \text{ мА/см}^2$ ) структура бывает более сложной: она состоит из очень крупных холмов (с латеральными размерами 150–400 нм при высоте 80–250 нм), содержащих более мелкий рельеф (рис. 2, б). Латеральные



**Рис. 2.** АСМ изображения структуры островков в образцах *por-Si* группы А, анодированных при  $j_A = 25 \text{ мА/см}^2$  (а) и  $100 \text{ мА/см}^2$  (б) и  $\Delta t_A = 10$  мин.



**Рис. 3.** АСМ изображения поверхности образца *por*-Si группы *B*, анодированного при  $j_A = 20 \text{ мА/см}^2$  и  $\Delta t_A = 20$  мин в электролите  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:0:1$ , сразу после изготовления (*a*) и после выдерживания в воде в течение 24 ч при комнатной температуре (*b*).

размеры элементов этого рельефа составляют 15–25 нм, а высота 10–15 нм.

Сопоставление АСМ изображений структуры перегородок между порами и дна прилегающих к ним пор

показало, что в некоторых образцах группы *A* в глубине пор горизонтальные размеры холмов заметно больше, чем на перегородках.

АСМ исследования образцов группы *B* показывают присутствие в них значительного количества холмов с латеральными размерами 15–25 нм (рис. 3, *a*).

Отметим, что действительные латеральные размеры элементов структуры меньше размеров АСМ изображения примерно на удвоенный радиус острия зонда, что связано с эффектом свертки формы острия зонда с деталями поверхности порядка нескольких нанометров. Это означает, что в образцах группы *B* количество „квантовых“ кремниевых кристаллитов больше, чем в образцах группы *A*.

### 3.3. Исследование пористых слоев методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

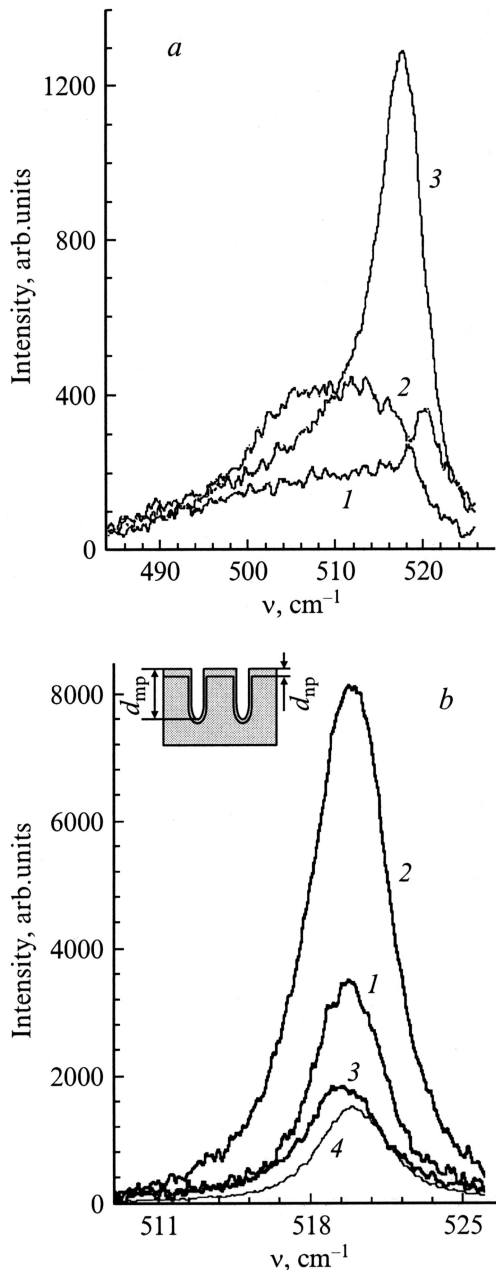
В образцах группы *B* интенсивность линий КРС от пористого слоя была сравнима или меньше, чем интенсивность линии от подложки. При этом регистрировались спектры двух типов. В одних образцах, аналогично данным [1,4,7], наряду с линией, совпадающей по положению с линией от подложки, с низкочастотной стороны присутствовало хорошо выраженное широкое плечо (рис. 4, *a*, кривая 1). В других образцах наблюдалась одна широкая линия, положение которой было смещено в низкочастотную сторону по сравнению с положением линии от подложки (кривая 2). Очевидно, что спектр первого типа обусловлен наложением сигнала от подложки вследствие того, что в нее проникает свет возбуждения.

Спектры образцов группы *A*, полученных при малых токах анодирования ( $j_A = 5\text{--}10 \text{ мА/см}^2$ ), были подобны спектрам образцов группы *B*. В образцах, полученных анодированием при  $j_A > 10 \text{ мА/см}^2$ , интенсивность сигнала КРС от пористого слоя существенно превышала интенсивность сигнала от подложки и возрастала с ростом времени анодирования (рис. 4, *b*, кривые 1, 2). При этом, как правило, линия КРС от пористого слоя была симметрична и имела ту же полуширину, что и линия от подложки. И только в некоторых случаях она была уширенной или асимметричной у основания, а также могла не совпадать по положению с линией от подложки (рис. 4, *b*, кривая 3).

Отметим, что спектры КРС, измеренные при разных углах падения возбуждающего излучения, для всех образцов группы *A* существенно не отличались.

## 4. Обсуждение результатов

Как видно из приведенных результатов, исследованные слои *por*-Si значительно различаются по макроструктуре: в образцах группы *A*, полученных при  $j_A > 10 \text{ мА/см}^2$ , присутствуют поры микронных размеров, в то время как во всех остальных образцах групп *A* и *B* они не наблюдаются.



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния света для слоев *por-Si*: *a* — из группы *B*, в том числе до (1, 2) и после (3) выдерживания в воде; *b* — из группы *A*. Режимы анодирования слоев для спектров на рис. *a* —  $\Delta t_A = 20$  мин;  $j_A$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1, 3 — 10, 2 — 50; состав электролита  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  для анодирования: 1, 3 — 2:1, 2 — 1:1; на рис. *b* —  $\Delta t_A$ , мин: 1, 3 — 10, 2 — 40;  $j_A$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1, 2 — 50, 3 — 100. Кривая 4 соответствует спектру от кремниевой подложки. На вставке схематично показана структура *por-Si* для объяснения особенностей спектров;  $d_{np}$  и  $d_{mp}$  — толщины нано- и макропористых слоев в образце соответственно.

Сравнение АСМ изображений образцов с разной макроструктурой (наличие и отсутствие макропор) показывает существование различий также и в их наноструктуре: в образцах группы *B* нанокристаллитов реги-

стрируется больше. Кроме того, наноструктуры разных участков одного и того же образца с макропорами также могут различаться. Например, такая разница видна при сравнении структуры стенок макропор и дна прилегающих к этим стенкам пор: в некоторых образцах латеральные размеры наноструктуры на дне пор больше, чем на перегородках между ними.

Наблюдаемое увеличение размеров кристаллитов на дне пор можно объяснить следующим образом. Известно, что уменьшение концентрации  $\text{HF}$  должно приводить к увеличению вклада процессов электрополировки, что в свою очередь может вызывать увеличение средних размеров кристаллитов [8]. Такой процесс, по-видимому, может иметь место в глубине макропор вследствие плохого обмена травителя между порами и электролитической ячейкой, что может, кроме увеличения размеров кристаллитов, приводить также к уменьшению толщины нанопористого слоя на дне макропор. Из вышесказанного следует, что соотношение процессов электрополировки и порообразования должно зависеть от ширины пор, и, следовательно, при достаточно больших их размерах можно ожидать образования „квантовых“ кристаллитов и в глубине пор.

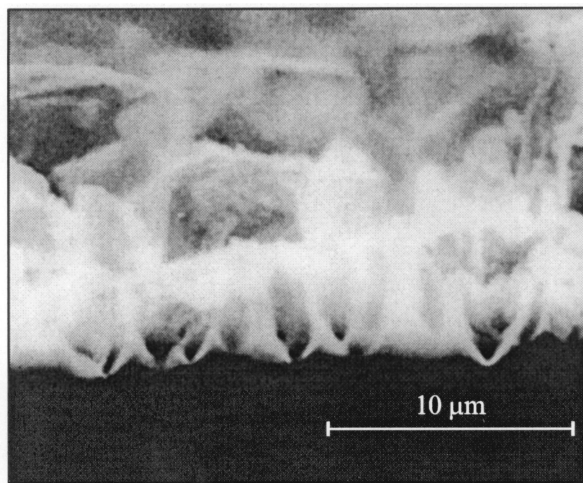
Таким образом, АСМ исследования показывают присутствие „квантовых“ кристаллитов во всех исследованных слоях. Однако вследствие ограниченной разрешающей способности метода, которая определяется радиусом закругления зонда, указать их количество и преимущественные размеры не представляется возможным.

Казалось бы, информация о размерах кремниевых кристаллитов может быть получена из спектров КРС. Однако в ряде образцов группы *A* в спектрах КРС наблюдается только линия, совпадающая по положению и форме с линией подложки. Поскольку ее интенсивность возрастает с увеличением времени травления, можно предположить, что, несмотря на указанное совпадение, она все-таки связана с пористым слоем.

Сопоставление результатов исследования макроструктуры слоев и спектров КРС позволяет выяснить возможную причину этого явления и предложить модель, объясняющую не только интенсивность, но и форму сигнала КРС от *por-Si*.

Как следует из рис. 1 и 4, превышение интенсивности сигнала КРС от пористого слоя над интенсивностью сигнала от подложки наблюдается только в тех образцах, в которых регистрируются макропоры, что позволяет связать наблюдаемое явление с их присутствием. Для проверки этого предположения образцы группы *B* после измерений спектров КРС выдерживались в течение часа в дистиллированной воде, что, как известно [9], вызывает растравливание слоя. Оказалось, что такая обработка приводит одновременно к возникновению макропор (рис. 3, *b*) и увеличению интенсивности сигнала КРС (рис. 4, *a*, кривая 3). Отметим, что вывод о связи эффекта усиления сигнала КРС с присутствием макропор согласуется также с данными работы [4].

Предлагается следующая модель для объяснения спектров КРС от *por-Si*: сигнал КРС в образцах с макропорами представляет собой суперпозицию сигналов от



**Рис. 5.** СЭМ изображение поперечного сечения образца *por-Si* группы А, анодированного при  $j_A = 100 \text{ мА/см}^2$  и  $\Delta t_A = 10 \text{ мин}$ .

стенок и дна макропор и перегородок между ними, и, следовательно, интенсивность суммарного сигнала должна существенно зависеть от их относительного вклада.

Интенсивность сигнала от стенок и дна макропор будет существенно зависеть от их формы. Наши исследования поперечных сечений образцов методом сканирующей электронной микроскопии показали, что она близка к параболической (рис. 5), а диаметр пор на поверхности слоя превышает значения длин волн возбуждающего и рассеянного света. Благодаря такой форме рассеянный и отраженный внутри поры свет может повторно поглощаться ее стенками и дном, а затем попадать в регистрирующую систему и тем самым давать дополнительный вклад в рамановское рассеяние, т. е. происходит эффективное увеличение площади взаимодействия света возбуждения с веществом за счет света релеевского рассеяния.

Очевидно, что величина сигнала от макропор должна возрастать с ростом их диаметра и глубины и может превысить сигнал от перегородок. Это позволяет объяснить рост интенсивности сигналов КРС при появлении макропор в образцах группы В после их выдерживания в воде, а также в макропористых образцах группы А — с ростом времени анодирования.

Форма и положение суммарного сигнала КРС должны зависеть от параметров нанопористого слоя (размеров кремниевых кристаллитов и толщины слоя), которые на перегородках и в макропорах в принципе могут отличаться. В этом случае существенным является также относительный вклад сигналов от пор и перегородок.

Если интенсивность сигнала от пор превышает сигнал от перегородок (имеет место эффект усиления), то совпадение линии КРС от пористого слоя по форме и положению с линией от подложки может реализоваться в следующих случаях: а) если в макропорах толщина нанопористого слоя, содержащего „квантовые кристаллы“

(рис. 4, *b*, вставка), мала, так что свет возбуждения проникает в подложку, которая и определяет сигнал КРС; б) толщина нанопористого слоя на дне значительна, но на поверхности макропор нет квантовых кристаллитов. Если же в них такие кристаллиты присутствуют и толщина нанопористого слоя достаточна, чтобы дать заметный вклад в сигнал, то линия КРС от *por-Si* может быть смещена в низкоэнергетическую сторону и уширена (рис. 4, *b*, кривая 3).

Если квантовые кристаллиты сосредоточены преимущественно на перегородках (что согласуется с данными АСМ микроскопии относительно структуры перегородок и дна макропор) и вклад от перегородок достаточно заметен, то линия КРС может совпадать по положению с линией от подложки, но быть при этом уширенной у основания.

В заключение отметим, что если бы большая интенсивность сигнала КРС была бы связана с поверхностным усилением, то этого эффекта следовало бы ожидать и для образцов группы В. Кроме того, в этом случае трудно объяснить совпадение положения и формы линий от пористого слоя и подложки.

## 5. Заключение

Таким образом, метод КРС, который часто используется для определения размеров квантовых кристаллитов, может давать ошибочные результаты, если в образцах присутствуют макропоры. Поэтому желательно проводить дополнительные структурные исследования макропористых образцов другими методами.

## Список литературы

- [1] D.J. Lockwood, A.G. Wang. *Sol. St. Commun.*, **94**, 905 (1995).
- [2] H.D. Fuchs, M. Stutsmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **48**, 8172 (1993).
- [3] H.-J. Lee, Y.H. Seo, D.-H. Oh, K.S. Nahm, I.C. Jeon, E.-K. Suh, Y.H. Lee, H.J. Lee. *J. Appl. Phys.*, **75**, 8060 (1994).
- [4] A.A. Filios, S.S. Hefner, R. Tsu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3431 (1996).
- [5] М.Е. Компан, И.И. Новак, В.Б. Кулик, Н.А. Камакова. *ФТТ*, **41**, 1320 (1999).
- [6] A. Otto. In: *Light Scattering in Solids IV*, ed. by M. Cardona, G. Guntherodt (N.Y., Springer, 1984).
- [7] H.-J. Lee, Y.H. Seo, D.-H. Oh, K.S. Nahm, I.C. Jeon, E.-K. Suh, Y.H. Lee, H.J. Lee, Y.G. Hwang, K.-H. Park, S.H. Chang, E.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 855 (1993).
- [8] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992).
- [9] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТП*, **29**, 1859 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

## **Correlation of morphology of porous silicon layers with peculiarities of Raman scattering spectra**

*B.M. Bulakh, B.R. Djumaev, N.E. Korsunskaya,  
O.S. Lytvyn, T.V. Torchynskaya, L.Yu. Khomenkova,  
V.A. Yukhymchuk*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** The structural properties and Raman scattering spectra of porous silicon layers have been investigated. It is shown that the effect of the increase in Raman scattering signal from porous silicon in comparison with the signal intensity from a substrate takes place due to the presence of macropores in samples investigated. The model makes it possible to explain the above mentioned amplification and the shape of a signal as well as the coincidence of the shape and peak position of a signal from a porous layer with a line from a silicon substrate.