

# Взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда в мезопористом кремнии

© Л.А. Осминкина<sup>¶</sup>, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119992 Москва, Россия

(Получена 8 июля 2003 г. Принята к печати 9 июля 2003 г.)

Исследовано поглощение и отражение инфракрасного излучения в диапазоне 500–6000 см<sup>-1</sup>, связанное со свободными носителями заряда в слоях мезопористого кремния (пористость 60–70%), сформированных из монокристаллических пластин *p*-Si с концентрацией дырок  $N_p \approx 10^{20}$  см<sup>-3</sup> ориентации (100). Установлено, что вклад свободных дырок в оптические параметры образцов уменьшается с ростом их пористости, а также дополнительно падает при естественном окислении на воздухе. Экспериментальные результаты объяснены в рамках модели, основанной на приближении эффективной среды Бруггемана и классической теории Друде с поправкой на дополнительное рассеяние носителей заряда в кремниевых остатках (нанокристаллах). Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей дает значение концентрации дырок в нанокристаллах  $N_p \approx 10^{19}$  см<sup>-3</sup> для свежеприготовленных слоев и показывает снижение  $N_p$  в процессе их естественного окисления.

## 1. Введение

Пористый кремний, формируемый путем электрохимического травления кристаллического кремния, в настоящее время является объектом пристального внимания (см., например, обзоры [1,2]). При достаточно высокой пористости ( $\geq 50\%$ ) этот материал представляет собой систему связанных кремниевых нанокристаллов с открытой поверхностью [2], что определяет многообразие его физических свойств и, как следствие, новых областей возможных оптических [3,4], энергетических [5] и медико-биологических [6] применений.

В большинстве ранее выполненных работ, как правило, использовались свойства пористого кремния, не связанные с наличием в нем равновесных носителей заряда. Более того, до последнего времени считалось, что в этом материале в силу различных причин происходит практически полное обеднение равновесными носителями заряда (см., например, [7,8]). Такое обеднение хорошо объяснимо для так называемого микропористого кремния, полученного на слабо легированных подложках и имеющего размер пор и кремниевых нанокристаллов порядка нескольких нанометров [1]. В этом случае электронный спектр носителей заряда претерпевает значительные изменения вследствие квантового размерного эффекта [1]. Однако в мезопористом кремнии (*meso*-PS), полученном из пластин сильно легированного кремния *p*-типа проводимости, минимальный размер нанокристаллов может превышать 10 нм [2], и, следовательно, квантовый размерный эффект пренебрежимо мал [1]. Кроме того, концентрация легирующей примеси в слоях *meso*-PS может достигать уровня, сравнимого с уровнем легирования подложки [8]. Как было недавно установлено, в *meso*-PS могут существовать равновесные свободные носители заряда (дырки) в достаточно большой концентрации ( $10^{16}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup>), чувствительной к

диэлектрическому окружению и поверхностному состоянию кремниевых остатков (нанокристаллов) [9,10]. Приведенные концентрации дырок оценивались из спектров инфракрасного (ИК) поглощения слоев *meso*-PS, анализируемых с позиций классической модели Друде с теми же константами рассеяния, что и для исходной монокристаллической подложки. В то же время следует ожидать влияния размеров кремниевых нанокристаллов и их большой удельной поверхности на концентрацию и характерные времена рассеяния свободных носителей заряда в *meso*-PS. Оба отмеченных параметра можно получить, анализируя одновременно спектры поглощения и отражения свободных носителей заряда [11].

В данной работе выполнено экспериментальное исследование спектров пропускания и отражения слоев *meso*-PS различной пористости, а также проведен их теоретический анализ, что дало возможность определить концентрации и времена рассеяния равновесных дырок в кремниевых нанокристаллах, составляющих *meso*-PS.

## 2. Методика эксперимента

Слои *meso*-PS формировались на основе монокристаллических пластин *p*-Si ориентации (100) (удельное сопротивление  $\rho \approx 1.5$  мОм·см) стандартным методом электрохимического травления (анодирования) [1] в растворе HF(48%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в соотношении 1:1 при различных плотностях тока  $j$  (см. таблицу). Время травления выбиралось 20, 30 и 60 мин для слоев, формируемых при  $j = 75, 50$  и  $25$  мА/см<sup>2</sup> соответственно. При этом толщины пористых слоев, контролируемые последующими измерениями в оптическом микроскопе на сколе образца, составили  $d = (40 \pm 1)$  мкм. После окончания процесса анодирования слои *meso*-PS отделялись от подложки кратковременным увеличением плотности тока до 500 мА/см<sup>2</sup>. Свободные пленки *meso*-PS промывались в течение 1–2 с деионизованной водой и высушивались в течение нескольких часов на воздухе.

<sup>¶</sup> E-mail: osminkina@vega.phys.msu.ru  
Fax: (095) 9391566

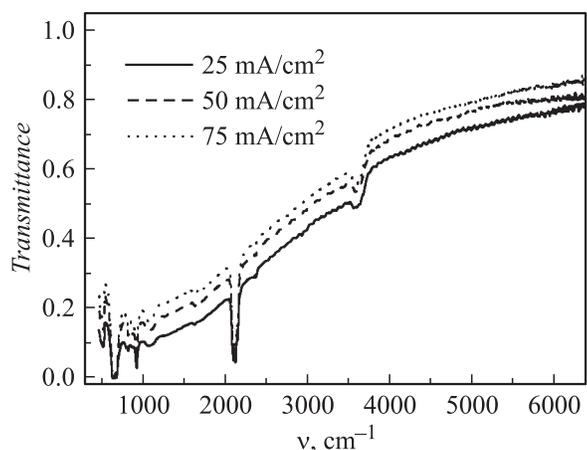
Плотность тока $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Пористость $p$ , %	Показатель преломления $n$	Концентрация свободных носителей заряда $N_p$ , см <sup>-3</sup>	
			Свежеприготовленные образцы	Выдержанные на воздухе образцы
25	62	1.76	$1.1 \cdot 10^{19}$	$1.4 \cdot 10^{18}$
50	68	1.60	$1.3 \cdot 10^{19}$	$1.02 \cdot 10^{18}$
75	71	1.52	$1.5 \cdot 10^{19}$	$1.23 \cdot 10^{18}$

Пористость образцов определялась гравиметрическим методом и лежала в диапазоне 60–70% (см. таблицу). Исследовались как свежеприготовленные слои, так и те же образцы после нахождения на воздухе (естественного окисления) в течение 1 месяца.

Измерения ИК спектров пропускания и отражения проводились на фурье-спектрометре Perkin-Elmer RX I в диапазоне частот  $\nu = 500\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ . Спектры снимались при нормальном падении ИК излучения на образец. Эксперименты проводились при комнатной температуре на воздухе.

### 3. Экспериментальные результаты

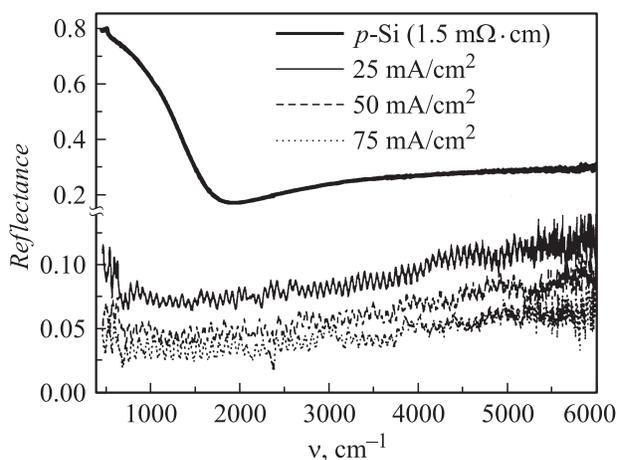
На рис. 1 приведены спектры пропускания ИК излучения для слоев свежеприготовленного *meso*-PS. В спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие различным локальным поверхностным колебаниям, среди которых наиболее заметными являются следующие: валентные моды Si–H<sub>x</sub> ( $x = 1, 2, 3$ ) на частотах 2070–2170 см<sup>-1</sup>, ножничная мода Si–H<sub>2</sub> на частоте 910 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания Si–H<sub>x</sub> с максимумом полосы на 660 см<sup>-1</sup>. Кроме этого, заметны более слабая полоса валентных колебаний Si–O–Si (1050–1100 см<sup>-1</sup>) и полоса в диапазоне 3000–3800 см<sup>-1</sup>, связанная с поглощением на колебаниях O–H-связей в молекулах воды, адсорбированных на



**Рис. 1.** Спектры пропускания свежеприготовленных слоев *meso*-PS, сформированных при различных плотностях тока анодирования.

поверхности пор *meso*-PS. Две последние полосы являются, по-видимому, результатом промывки образцов в воде и последующего нахождения на воздухе. Заметим, что в процессе дальнейшего нахождения *meso*-PS на воздухе интенсивности отмеченных двух полос монотонно возрастают.

Помимо полос локальных поверхностных колебаний в спектре свежеприготовленного *meso*-PS наблюдается поглощение, связанное с наличием свободных носителей заряда (монотонная составляющая спектра на рис. 1). Пропускание пористых слоев снижается с уменьшением плотности тока  $j$ , т.е. с уменьшением пористости  $p$  (см. таблицу). Это может быть вызвано, например, увеличением количества вещества в пористом слое и(или) изменением вклада свободных носителей заряда. Для выяснения причин наблюдаемой зависимости необходим анализ спектров отражения *meso*-PS.



**Рис. 2.** Спектры отражения свежеприготовленных слоев *meso*-PS, сформированных при различных плотностях тока анодирования, а также пластин монокристаллического кремния, используемых при получении *meso*-PS.

На рис. 2 представлены спектры отражения исследуемых слоев, а также, для сравнения, пластин монокристаллического кремния, используемых при получении *meso*-PS. Для кремниевых пластин наблюдается немонотонная зависимость коэффициента отражения с ярко выраженным плазменным минимумом. Такая зависимость характерна для сильно легированных полупроводников и обусловлена вкладом свободных носителей заряда [12].

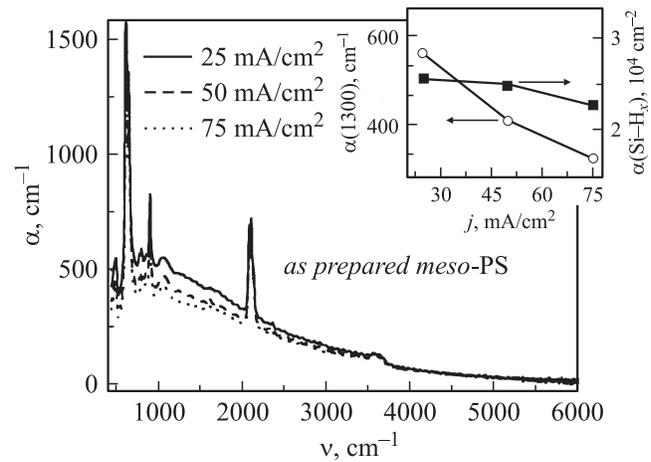
Коэффициент отражения  $R$  слоев *meso*-PS меньше в несколько раз и имеет менее заметный минимум по сравнению с подложкой. Абсолютные значения  $R$  падают с ростом пористости слоев.

Спектральная зависимость  $R(\nu)$  для слоев *meso*-PS содержит осцилляции, вызванные интерференцией лучей, отраженных от поверхностей пленки *meso*-PS (см. рис. 2). Анализ периода интерференции дает значения показателя преломления  $n$  исследуемых образцов, которые приведены в таблице. Значения показателя преломления могут быть корректно определены из периода интерференции только в области слабой дисперсии, т.е. слабого поглощения в нашем случае. Поэтому мы ограничимся нахождением  $n$  для частот  $\nu > 3000 \text{ см}^{-1}$ . Видно (см. таблицу), что значения  $n$  уменьшаются с ростом  $j$ , что хорошо согласуется с уменьшением количества вещества в слоях большей пористости.

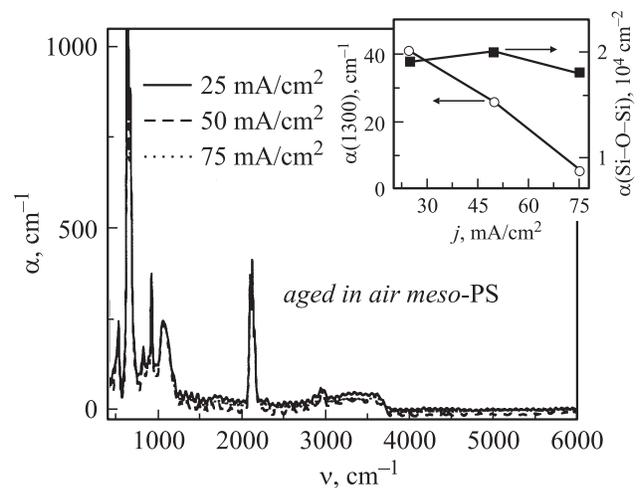
Сравнивая положение плазменного минимума в спектрах  $R(\nu)$  кремниевой подложки и слоев *meso*-PS, представленных на рис. 2, можно сделать вывод об уменьшении концентрации свободных носителей заряда в пористых слоях по сравнению с подложкой. Однако для получения количественной информации о концентрации и временах рассеяния свободных носителей заряда в слоях различной пористости требуется более детальный анализ, который будет приведен далее. В качестве первого этапа такого анализа рассмотрим полученные из экспериментальных данных по пропусканию и отражению спектральные зависимости коэффициента поглощения.

На рис. 3 приведены спектры коэффициента поглощения свежеприготовленных слоев *meso*-PS, рассчитанные по формуле  $\alpha = -[\ln(T/(1-R)^2)]/d$ , где  $T$  — коэффициент пропускания (зависимости  $T(\nu)$  приведены на рис. 1),  $d$  — толщина слоя. Видно, что наряду с перечисленными выше линиями поглощения на локальных связях присутствует поглощение на свободных носителях заряда, нелинейно зависящее от частоты ИК излучения. Вклад свободных носителей заряда в  $\alpha$  падает с ростом  $j$ , как показано на вставке к рис. 3. Последнее может быть вызвано как уменьшением количества вещества, так и снижением концентрации свободных дырок при изменении площади поверхности кремниевых остатков (нанокристаллов) с уменьшением их размеров при росте пористости слоев.

Поскольку площадь внутренней поверхности *meso*-PS, очевидно, прямо пропорциональна числу поверхностных атомов, в качестве ее количественной меры можно рассмотреть поглощение на локальных колебаниях, обусловленных присутствием инородных атомов на поверхности. Вставка к рис. 3 показывает зависимость от плотности тока анодирования полного поглощения на валентных связях Si-H<sub>x</sub> ( $x = 1, 2, 3$ ), интегрированного по спектру в диапазоне  $2070\text{--}2170 \text{ см}^{-1}$  за вычетом вклада от свободных носителей заряда. Падение этого параметра с ростом  $j$  свидетельствует о снижении величины площади внутренней поверхности *meso*-PS, что вполне понятно с учетом достаточно больших величин пористости исследуемых слоев.



**Рис. 3.** Спектры коэффициента поглощения свежеприготовленных слоев *meso*-PS, сформированных при различных плотностях тока анодирования. На вставке — зависимость коэффициента поглощения на свободных носителях заряда на частоте  $1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha(1300)$ , и интегрального поглощения на поверхностных колебаниях Si-H<sub>x</sub> ( $x = 1, 2, 3$ ),  $\alpha(\text{Si-H}_x)$ , от плотности тока формирования образцов  $j$ .



**Рис. 4.** Спектры коэффициента поглощения естественно окисленных в течение 1 месяца слоев *meso*-PS, сформированных при различных плотностях тока анодирования. На вставке — зависимость коэффициента поглощения на свободных носителях заряда на частоте  $1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha(1300)$ , и интегрального поглощения на поверхностных колебаниях Si-O-Si,  $\alpha(\text{Si-O-Si})$ , от плотности тока формирования образцов  $j$ .

Аналогичным образом были рассчитаны и проанализированы спектральные зависимости  $\alpha(\nu)$  для образцов *meso*-PS, хранившихся длительное время на воздухе. Данные зависимости показаны на рис. 4, из которого прежде всего видно резкое уменьшение вклада свободных носителей заряда по сравнению со свежеприготовленными слоями (см. рис. 3). Одновременно в спектре поглощения выдержанных на воздухе слоев заметно возрастает амплитуда поглощения на валентных модах

Si–O–Si и связях O–H в молекулах воды, адсорбированной на поверхности пор. Это указывает на процессы естественного окисления поверхности кремниевых нанокристаллов в *meso*-PS. По-видимому, именно с этими процессами связано снижение концентрации свободных дырок в исследуемых образцах.

Отметим, что поглощение, обусловленное свободными носителями заряда, в естественно окисленных слоях зависит от  $j$  гораздо сильнее, чем в свежеприготовленных (см. вставки к рис. 3 и 4). Одновременно поглощение на поверхностных связях Si–O–Si, интегрированное в диапазоне  $1050–1100\text{ см}^{-1}$ , показывает весьма слабую зависимость от  $j$ , а следовательно, и от пористости слоев. Снижение числа свободных дырок можно объяснить их захватом на поверхностные состояния, возникающие при естественном окислении поверхности кремниевых нанокристаллов в *meso*-PS. Эти состояния могут быть инициированы разрывом поверхностных связей Si–Si, т.е. образованием так называемых оборванных кремниевых связей в обратной (к O–Si) связи или  $P_b$ -центров [11,13]. Кроме того, дырки могут быть захвачены на донорные состояния, связанные с адсорбированной на поверхности пор водой [13].

#### 4. Модель и сравнение с экспериментом

Для количественного описания ИК спектров поглощения и отражения слоев *meso*-PS необходимо учесть, что такие слои являются гетеросистемой, состоящей из кремниевых остатков (нанокристаллов) и разделяющих их пустот (пор). При этом следует принять во внимание, что поперечные (т.е. в плоскости слоя) размеры нанокристаллов и пор в исследуемых слоях лежат в диапазоне  $10–50\text{ нм}$  [3,11], что много меньше длины волны используемого ИК излучения. Поэтому *meso*-PS может быть рассмотрен как эффективная изотропная (в плоскости слоя) среда с некоторой комплексной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Для описания величины  $\varepsilon_{\text{eff}}$  используют различные модели, из которых наиболее адекватной представляется так называемая модель Бруггемана, или приближение эффективной среды [11]. В данном подходе составляющие гетеросистему фаз равноправны и образуют эффективную среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , описываемой формулой Бруггемана [14]

$$\left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} \right) f_1 + \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} \right) f_2 = 0, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  и  $f_1, f_2$  — диэлектрические проницаемости и факторы заполнения для соответствующих фаз.

Применяя формулу (1) к описанию полученных результатов, необходимо учесть, что поры заполнены воздухом, а значит  $\varepsilon_1 = 1$ , и  $f_1 = p$ . Для кремниевых нанокристаллов фактор заполнения  $f_2 = 1 - p$  и диэлектрическая проницаемость зависит от частоты вследствие

вклада свободных носителей заряда. Данный вклад в кремнии  $p$ -типа проводимости в среднем ИК диапазоне хорошо описывается классической моделью Друде, и диэлектрическая проницаемость может быть представлена в виде [10,11]

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega g}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость полупроводника ( $\varepsilon_\infty = 11.7$  для  $c$ -Si),  $\omega_p$  — плазменная частота колебаний,  $g$  — константа затухания ( $g = \tau^{-1}$ ,  $\tau$  — время релаксации квазиимпульса свободных носителей заряда [11]). Плазменная частота в международной системе единиц дается выражением

$$\omega_p^2 = \frac{N_p e^2}{m_p^* \varepsilon_0}, \quad (3)$$

где  $N_p$  — концентрация свободных дырок,  $m_p^*$  — эффективная масса (для свободных дырок в  $c$ -Si  $m_p^* = 0.37m_0$ ,  $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}\text{ кг}$ ,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}\text{ Ф/м}$ ).

Следует отметить, что экспериментальные спектры поглощения и пропускания получены с использованием спектроскопических единиц  $\nu$  ( $\nu = \omega/2\pi c$ ), константы затухания также удобно выразить в таких единицах:  $g^* = g/2\pi c$ .

Отметим, что формулы (2), (3) хорошо описывают представленную на рис. 2 зависимость  $R(\nu)$  для монокристаллической подложки при следующих значениях параметров:  $\nu_p = \omega_p/2\pi c = 5500\text{ см}^{-1}$ ,  $g^* = 740\text{ см}^{-1}$ . В частности, положение минимума отражения  $\nu_{\text{min}}$  в зависимости  $R(\nu)$  находится в согласии с известным приближенным соотношением:  $\nu_{\text{min}} \approx \nu_p(\varepsilon_\infty - 1)^{-1/2}$  [12]. Найденное значение  $\nu_p$  соответствует концентрации свободных дырок  $N_p = 1.2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ , что хорошо согласуется с уровнем легирования используемых подложек.

В слоях *meso*-PS дырки заключены в пределах кремниевых нанокристаллов с поперечными размерами  $d = 10–50\text{ нм}$ . Поэтому следует ожидать дополнительного рассеяния их квазиимпульса при взаимодействии с поверхностью нанокристаллов, например, при отражении от поверхности. Такое рассеяние особенно заметно должно сказаться на временах  $t \gtrsim dV^{-1}$ , где  $V$  — тепловая скорость движения носителей, т.е. в случае, когда амплитуда осцилляций дырки ( $L$ ) в электрическом поле ИК излучения сравнима или превышает размеры нанокристалла:  $L = VT \gtrsim d$ , где  $T = 2\pi/\omega$  — период электромагнитной волны [9,10]. Точное математическое описание такой зависимости, конечно, требует развития соответствующей микроскопической теории, но в качестве первого приближения можно использовать аналогию с описанием времени жизни носителей заряда в диффузионно-тонких слоях полупроводников от толщины слоя и скорости поверхностной рекомбинации [15]. Это позволяет записать следующее выражение для вре-

мени рассеяния квазиимпульса дырок в нанокристаллах:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \frac{sL}{d}, \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — независимое от размеров нанокристалла („объемное“) время рассеяния,  $s$  — безразмерная положительная константа, определяющая эффективность поверхностного рассеяния и зависящая от геометрической формы нанокристалла и состояния его поверхностного покрытия. Поскольку  $L = VT = V \cdot 2\pi\omega^{-1}$ , время рассеяния зависит от частоты ИК излучения. Тогда выражение для константы затухания, входящей в формулу (2), можно записать в виде

$$g = g_0 \left( 1 + \frac{g_1}{\omega} \right), \quad (5)$$

где  $g_0 = \tau_0^{-1}$  и  $g_1 = 2\pi sV(g_0d)^{-1}$ . Введем обозначения:  $g_0^* = g_0/2\pi c$  и  $g_1^* = g_1/2\pi c$ .

Коэффициент поглощения *meso*-PS может быть выражен через мнимую часть  $\kappa$  комплексного показателя преломления с использованием известного соотношения [12]

$$\alpha = 4\pi\nu\kappa, \quad (6)$$

где  $\kappa = \text{Im} \tilde{n}$ ,  $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}$ .

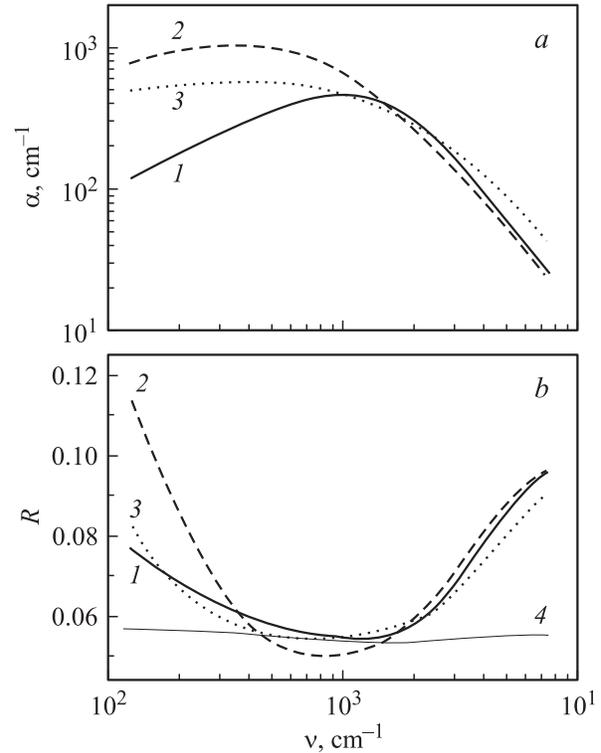
При моделировании коэффициента отражения слоя *meso*-PS необходимо принять во внимание возможность интерференции Фабри–Перо в слое, что хорошо видно из экспериментальных данных (см. рис. 2). Для учета вклада интерференции в спектр  $R(\nu)$  воспользуемся выражением для интенсивности отраженного света при наличии многолучевой интерференции и поглощения [16]

$$R = R_0 \left[ 1 + \frac{(1 - R_0)^2 \exp(-2\alpha d)}{1 - R_0^2 \exp(-2\alpha d)} \right], \quad (7)$$

где  $\alpha$  дается выражением (6), а  $R_0$  — коэффициент отражения при нормальном падении без учета интерференции, который дается известной формулой:

$$R_0 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (8)$$

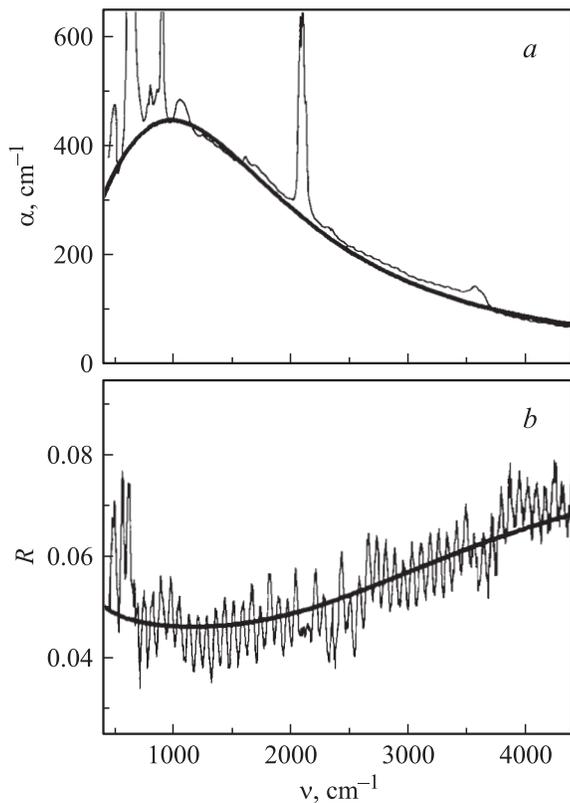
На рис. 5 приведены некоторые зависимости  $\alpha(\nu)$  и  $R(\nu)$ , рассчитанные по формулам (6) и (7) с учетом соотношений (1)–(5) и (8) при следующих значениях параметров:  $p = 0.65$ ,  $\nu_p = 1200 \text{ см}^{-1}$ . Величины констант затухания варьировались. Как видно из рис. 5,  $a$ , для  $\nu > g^*$  имеет место зависимость  $\alpha(\nu) \propto \nu^{-2}$ , которая соответствует хорошо известной высокочастотной асимптотике для поглощения на свободных носителях заряда в однородных объемных полупроводниках [13,15]. В области частот  $\nu > g^*$  поведение рассчитанных кривых поглощения и отражения существенным образом зависит от характера затухания. В предельном случае отсутствия рассеяния дырок на поверхности кремниевых нанокристаллов ( $s = g_1^* = 0$ ) имеет место частотно независимое затухание и значение  $\alpha$  слабо зависит от  $\nu$ .



**Рис. 5.** Расчетные спектры коэффициентов поглощения (а) и отражения (б), обусловленных свободными носителями заряда, для значений параметров  $p = 0.65$  и  $\nu_p = 1200 \text{ см}^{-1}$ . Величины констант затухания: 1 —  $g_0^* = 1100 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_1^* = 1000 \text{ см}^{-1}$ ; 2 —  $g_0^* = 1100 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_1^* = 0$ ; 3 —  $g_0^* = 2100 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_1^* = 0$ ; 4 —  $g_0^* = 1100 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_1^* = 1000 \text{ см}^{-1}$ , расчет без учета многолучевой интерференции.

Наличие зависимой от частоты компоненты затухания приводит к более резкому падению с частотой зависимости  $\alpha(\nu)$  (см. рис. 5,  $a$ ) и одновременно более плавному поведению  $R(\nu)$  вблизи плазменного минимума (см. рис. 5,  $b$ ). Такой характер спектров поглощения и отражения хорошо согласуется с наблюдаемыми в эксперименте кривыми (см. рис. 2 и 3), что подтверждает правильность выбранной модели затухания. Отметим также, что одновременный учет многолучевой интерференции и поглощения в слое *meso*-PS является необходимым для правильного описания его коэффициента отражения (см. рис. 2 и 5,  $b$ ).

На рис. 6 для одного из образцов свежеприготовленного *meso*-PS представлены измеренные и рассчитанные путем аппроксимации экспериментальных кривых спектры коэффициента поглощения и отражения. При аппроксимации варьировались значения параметров  $\nu_p$ ,  $g^*$  и  $g_1^*$ . Поскольку, как было установлено выше (см. рис. 5), значение  $g_1^*$  влияет на величины  $\alpha(\nu)$  и  $R(\nu)$  только в области низких частот, выбор значений  $\nu_p$ ,  $g^*$  для описания экспериментальных результатов является достаточно жестким. Полученное хорошее согласие между расчетными и экспериментальными зависимостями дает возможность определить значения параметров модели.



**Рис. 6.** Измеренные (тонкая линия) и рассчитанные аппроксимационные (толстая линия) спектры коэффициентов поглощения (а) и отражения (б) для *meso*-PS, полученного при  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ .

В результате аппроксимации экспериментальных спектров расчетными были получены значения  $g^* = 1100, 1100$  и  $1150 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_p = 1780, 1640$  и  $1900 \text{ cm}^{-1}$  для слоев свежеприготовленного *meso*-PS с  $j = 25, 50$  и  $75 \text{ mA/cm}^2$  соответственно. При этом для всех образцов значение параметра  $g_1^*$  было примерно постоянным и составляло  $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Аналогичный анализ был также выполнен для выдержанных на воздухе слоев, приготовленных при тех же значениях  $j$ . Найденные значения  $\nu_p$ , дают, согласно формуле (3), величины концентраций свободных дырок, которые приведены в таблице. Видно, что для свежеприготовленного *meso*-PS  $N_p = (1.1-1.5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , тогда как для естественно окисленных образцов величина падает на порядок до  $N_p = (1.0-1.4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Этот результат хорошо соответствует экспериментально измеренному уменьшению коэффициента поглощения на свободных носителях заряда (см. рис. 3 и 4).

Несколько неожиданным является, на первый взгляд, отсутствие падения величины  $N_p$  и даже ее некоторое увеличение с ростом пористости слоя, поскольку (см. рис. 3) измеренное значение коэффициента поглощения на свободных носителях заряда при этом падает. Однако следует заметить, что найденные значения  $N_p$  характеризуют, согласно модели, концентрацию свободных носителей заряда внутри нанокристаллов, т.е. без

учета пространства, занятого порами. Рост значения  $N_p$  для образцов большей пористости может быть объяснен увеличением относительной концентрации легирующей примеси (бора). Действительно, как было экспериментально установлено в работе [8], в слоях *meso*-PS соотношение между концентрациями атомов бора и кремния увеличивается с ростом пористости. Данный факт связан с преимущественным удалением атомов кремния в процессе электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты. Полученные нами значения  $N_p$  согласуются с ростом относительной концентрации бора и одновременно свидетельствуют о том, что только небольшая часть ( $< 10\%$ ) оставшейся примеси активна и дает свободные дырки в *meso*-PS. Неполная активация может быть вызвана увеличением энергии связи акцепторов в кремниевых нанокристаллах, окруженных диэлектрической средой с меньшей диэлектрической проницаемостью („диэлектрический конфайнмент“ [9]). Кроме того, равновесные дырки могут быть захвачены на поверхности ловушки, связанные с оборванными связями кремния и адсорбционными комплексами с участием молекул воды, о чем свидетельствуют наши результаты для выдержанных на воздухе образцов *meso*-PS.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе исследованы ИК спектры поглощения и отражения слоев *meso*-PS, полученных на сильно легированных кремниевых подложках. Экспериментальные результаты свидетельствуют о заметном вкладе свободных дырок в оптические характеристики свежеприготовленных слоев и о снижении этого вклада в процессе естественного окисления образцов. Измеренные спектры поглощения и отражения хорошо объясняются в рамках предложенной модели, основанной на приближении эффективной среды Бруггемана и классической модели Друде с поправкой на дополнительное поверхностное рассеяние носителей заряда. Для свежеприготовленных слоев *meso*-PS значения концентрации свободных дырок в кремниевых нанокристаллах, найденные аппроксимацией экспериментальных данных, равны  $N_p = (1.1-1.5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , что на порядок меньше, чем значение  $N_p$  для монокристаллической подложки. Для образцов *meso*-PS, хранившихся на воздухе, наблюдается дополнительное снижение величины  $N_p$ , что связано с захватом дырок на возникающие поверхностные состояния. Исследована зависимость  $N_p$  и параметров рассеяния дырок в кремниевых нанокристаллах от степени пористости слоев и сделан вывод о возможности роста  $N_p$  в высокопористых образцах свежеприготовленного *meso*-PS. Полученные результаты указывают на достижимость высоких концентраций равновесных носителей заряда в *meso*-PS и возможность управления этой концентрацией путем изменения условий формирования и хранения образцов.

Данная работа была поддержана грантами CRDF (RE2-2369), РФФИ (02-02-17259 и 03-02-16647), программой Министерства промышленности и науки РФ.

## Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
- [3] N. Künzner, D. Kovalev, J. Diener, E. Gross, V.Yu. Timoshenko, G. Polisski, F. Koch, M. Fujii. *Opt. Lett.*, **26**, 1265 (2001).
- [4] L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, A.B. Fedotov, L.P. Kuznetsova, D.A. Sidorov-Biryukov, P.K. Kashkarov, A.M. Zheltikov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, G. Polisski, F. Koch. *Appl. Phys. B*, **73**, 31 (2001).
- [5] D. Kovalev, V.Yu. Timoshenko, E. Gross, N. Künzner, F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 068 301 (2001).
- [6] D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 137 401 (2002).
- [7] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller, U. Grüning. *Thin Sol. Films*, **255**, 20 (1995).
- [8] G. Polisski, D. Kovalev, G.G. Dollinger, T. Sulima, F. Koch. *Physica B*, **273–274**, 951 (1999).
- [9] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **64**, 085 314 (2001).
- [10] V.Yu. Timoshenko, L.A. Osminkina, A.I. Efimova, L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **67**, 113 405 (2003).
- [11] W. Theiß. *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 91 (1997).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [13] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30**, 1479 (1996).
- [14] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys.*, **24**, 636 (1935).
- [15] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергоатомиздат, 1985).
- [16] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1970).

Редактор Л.В. Шаронова

## Interaction between infrared radiation and free charge carriers in mesoporous silicon

L.A. Osminkina, E.V. Kurepina, A.V. Pavlikov,  
V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov

Moscow State M.V. Lomonosov University  
(Physics Department),  
119992 Moscow, Russia

**Abstract** The absorption and reflection of infrared radiation in the range from 500 to 6000 cm<sup>-1</sup> related to free charge carriers in mesoporous silicon films (porosity from 60 to 70%) fabricated from single crystal *p*-Si wafers (100) ( $N_p \approx 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) have been investigated. It has been established that the contribution of free holes into the optical parameters of the films decreases with their porosity increase as well as with their oxidation in air. The experimental results are explained within the model framework of a based on the effective media approximation (Bruggeman approach) and classical Drude-theory with correction on an additional scattering of carriers in silicon remainders (nanocrystals). A comparison between experimental and calculated spectra gives the hole concentration in nanocrystals  $N_p \approx 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> for the as prepared layers and displays decreasing  $N_p$  for the samples after natural oxidation.