

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОЛСТОЙ ПЛЕНКИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Н. Н. Мельник<sup>1</sup>, В. В. Трегулов<sup>2</sup>

*Методами комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) исследована по толщине пленка ( $d = 50 \pm 2$  мкм) пористого кремния, полученная способом анодного травления. Показано, что структура пористой пленки изменяется по её толщине. Так размеры кремниевых кристаллитов увеличиваются при приближении к подложке. Интенсивность ФЛ увеличивается при приближении к поверхности пленки, при этом положение максимума полосы фотолюминесценции изменяется слабо. Сделан вывод, что в процессе фотолюминесценции существенную роль играет не размер частичек (квантово-размерный эффект), а поверхностные эффекты на поверхности кремниевых кристаллитов.*

**Ключевые слова:** пористый кремний, структура пленки, фотолюминесценция и комбинационное рассеяние света.

В настоящее время пористый кремний (por-Si) является перспективным материалом современной микроэлектроники. Интерес к por-Si в первую очередь вызван обнаружением фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра, а также развитой структурой поверхности. Имеются сообщения об использовании пленок por-Si при создании светоизлучающих структур, химических датчиков, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и элементов управления лазерным излучением. Для понимания

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53, e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина", 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46; e-mail: trww@yandex.ru.

процессов, протекающих в полупроводниковых приборах на основе пленок  $\text{por-Si}$ , необходимо изучать их структурные и оптические свойства.

Согласно современным представлениям  $\text{por-Si}$  представляет собой ансамбль кремниевых кристаллитов, разделенных порами, содержащими окислы кремния  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$  и другие продукты реакции травления [1]. Установлено, что пленки  $\text{por-Si}$  состоят из слоев с разными свойствами [2]. Наиболее мелкие кремниевые кристаллиты, определяющие ФЛ в видимой области спектра, находятся в поверхностном слое, тогда как внутренние слои образованы более крупными кремниевыми кристаллитами [2, 3]. Авторы [3] исследовали особенности строения пленки  $\text{por-Si}$ , измеряя спектры ФЛ при последовательном травлении отдельных слоев в водном растворе  $\text{HF}$ . Эта процедура может вносить химические загрязнения в исследуемые слои пленки  $\text{por-Si}$  и вызывать нарушения исходной структуры отдельных слоев за счет разной скорости травления кремния на разной глубине.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей структуры пленки  $\text{por-Si}$  методами спектроскопии фотolumинесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) на поверхности поперечного скола образца непосредственно после его изготовления.

Пленка  $\text{por-Si}$  формировалась методом анодного электрохимического травления на поверхности [111] монокристаллической кремниевой пластины ( $\text{c-Si}$ )  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $0.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Образование пленки  $\text{por-Si}$  проводилось в электролите состава  $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ , в гальваностатическом режиме в течение 1 часа при плотности тока  $24 \text{ мА}/\text{см}^2$ . В процессе роста поверхность исходной кремниевой пластины освещалась галогенной лампой мощностью  $100 \text{ Вт}$ . После изготовления образец промывался в водном растворе  $\text{HF}$  (20%), затем в дистиллированной воде и высушивался на воздухе при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Толщина пленки  $\text{por-Si}$ , измеренная с помощью микроскопа на поперечном сколе образца, составила  $50 \pm 2 \text{ мкм}$ .

Спектры ФЛ и КРС измерялись спектрометром U-1000 (Jobin Ivon), оборудованным приставкой для регистрации микрообразцов. Спектры КРС снимались с разных областей скола пленки. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял  $4 \text{ мкм}$ . Возбуждение образцов осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны  $488 \text{ нм}$ .

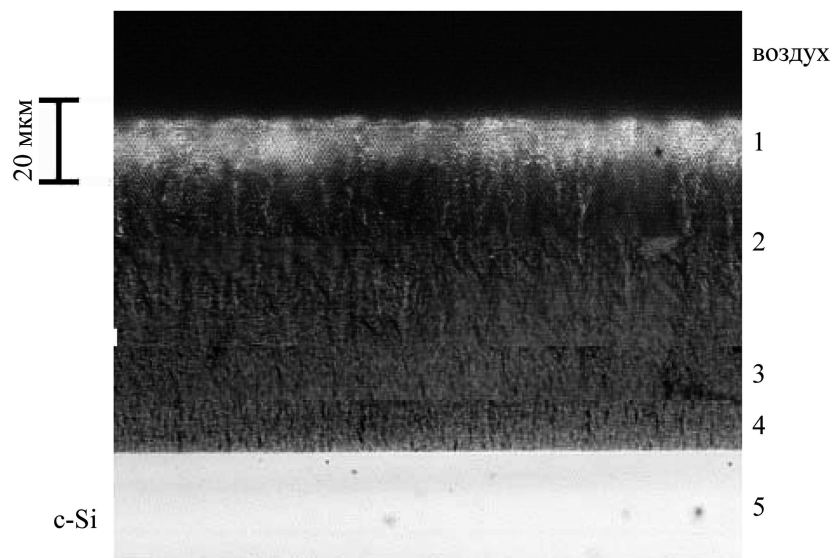


Рис. 1: Поперечный срез исследуемого образца. Пояснения в тексте.

Изображение поперечного среза исследуемого образца, полученное с помощью оптического микроскопа “Olympus”, входящего в состав спектрометра U-1000, представлено на рис. 1.

Пленку  $\text{por-Si}$  можно условно разделить по толщине на четыре слоя, отличающиеся различной морфологией (рис. 1). Верхний слой (область 1 на рис. 1) обладает хаотической рыхлой структурой. Под ним расположен более толстый слой, обладающий явно выраженной ориентированной структурой, перпендикулярной плоскости пленки (области 2 и 3 на рис. 1), который плавно переходит в область с мелкозернистой, однородной текстурой (область 4 на рис. 1).

Спектры КРС отдельных областей поперечного сечения исследуемого образца, измеренные в диапазоне частот  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , показаны на рис. 2 сплошными линиями. Пунктирной линией на рис. 2 показан спектр КРС  $\text{c-Si}$  подложки (область 5 на рис. 1). Это хорошо известная линия КРС первого порядка, фундаментального колебания кристаллической решетки монокристалла Si. Ее частота оказалась  $520\text{ см}^{-1}$ , что чуть меньше стандартного значения  $521\text{ см}^{-1}$ . Это может указывать на механическое растяжение подложки.

На спектрах КРС слоев пленки  $\text{por-Si}$  наибольшую интенсивность имеет линия от участка пленки, находящегося возле подложки. При этом ее частота находится вблизи

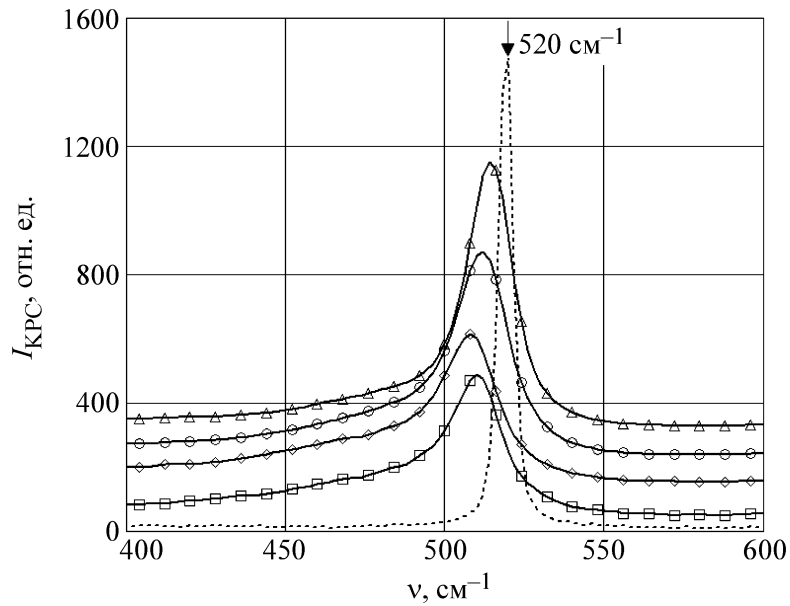


Рис. 2: Спектры КРС отдельных областей исследуемого образца: 1(□); 2(◇); 3(○); 4(△); 5 – пунктирная линия.

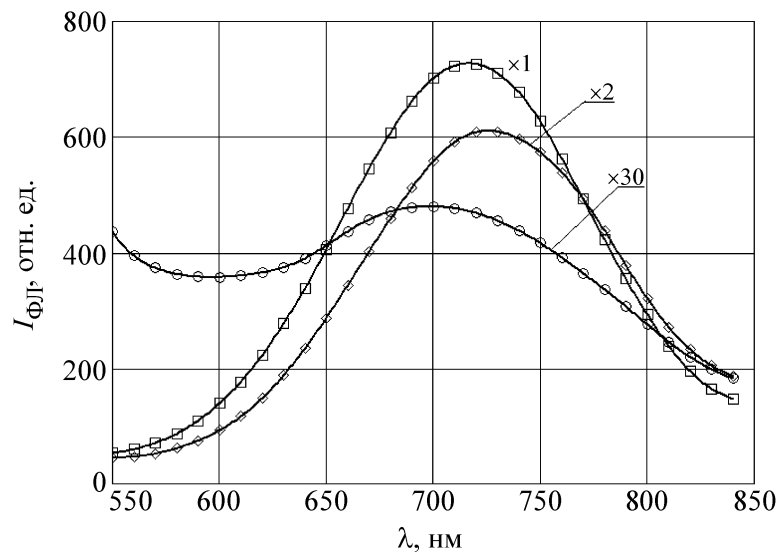


Рис. 3: Спектры ФЛ отдельных областей исследуемого образца: 1(□); 2(◇); 3(○).

частоты  $520 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривая 4).

По мере удаления от подложки линия КРС  $\text{rog-Si}$  уменьшается по интенсивности, сдвигается в низкочастотную область, уширяется и становится более асимметричной. Заметное уширение линии КРС  $\text{rog-Si}$ , а также ее сдвиг в низкочастотную область отно-

сительно частоты  $520 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), объясняется эффектом пространственного ограничения фононов, который проявляется в кремниевых кристаллитах размером в несколько нанометров [4].

По величине сдвига частоты линии КРС первого порядка ( $\nu_1$ ) относительно частоты  $520 \text{ см}^{-1}$  в соответствии с методикой, подробно описанной в [4], был определен средний диаметр кремниевых кристаллитов ( $L$ ) в слоях исследуемой пленки  $\text{por-Si}$ . Результаты обработки спектров КРС представлены в табл. 1, откуда видно, что в разных областях поперечного сечения пленки  $\text{por-Si}$  величина  $L$  заметно различается – происходит уменьшение кремниевых кристаллитов по мере удаления от подложки.

Т а б л и ц а 1

*Результат обработки спектров КРС и ФЛ для отдельных областей поперечного сечения исследуемого образца*

N обл.	Спектры КРС			Спектры ФЛ	
	$I_1$ , о.е.	$\nu_1$ , $\text{см}^{-1}$	$L$ , нм	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$I_{\text{max}}$ , о.е.
1	404	509.8	2.6	717	693
2	417	508.0	2.3	726	290
3	598	511.5	3.1	698	4
4	794	514.5	4.0	–	–
5	1267	520.0	–	–	–

Интенсивность спектральной линии КРС первого порядка ( $I_1$ ) для областей поперечного сечения исследуемого образца существенно возрастает по мере приближения от поверхности пленки  $\text{por-Si}$  к подложке  $\text{c-Si}$  (табл. 1). Наибольшее значение  $I_1$  имеет  $\text{c-Si}$  подложка. Этот эффект можно объяснить следующими соображениями. По мере увеличения пористости количество кремния в заданном объеме  $\text{por-Si}$  уменьшается, одновременно уменьшаются размеры кремниевых кристаллитов, это приводит к уширению линии КРС. В результате, даже при постоянной площади, ограниченной контуром спектральной линии КРС первого порядка, наблюдается снижение ее интенсивности в пористом слое по сравнению с подложкой.

Спектры ФЛ отдельных областей пленки  $\text{por-Si}$  исследуемого образца представлены на рис. 3. Данные о длине волны, соответствующей максимуму ( $\lambda_{\text{max}}$ ) и интенсивности ( $I_{\text{max}}$ ) спектральной линии ФЛ приведены в табл. 1. Для области 4 интенсивность ФЛ практически незаметна.

Поведение интенсивности ФЛ, как видно из рис. 2 и 3, имеет зависимость, обратную интенсивности спектра КРС.

На основе представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

Визуально (рис. 1), пленка  $\text{por-Si}$  состоит из нескольких слоев: поверхностного с хаотической рыхлой структурой; промежуточного, с явно выраженной структурой, перпендикулярной плоскости пленки, и слоя вблизи границы  $\text{por-Si}/\text{c-Si}$  с мелкозернистой структурой. Наибольшую толщину имеет промежуточный слой. Похожая ситуация наблюдалась в работе [2].

Обработка спектров КРС показала, что размер кристаллитов в пленке  $\text{por-Si}$  увеличивается от поверхности к подложке (табл. 1). Это, скорее всего, обусловлено различием времени травления вблизи поверхности пленки  $\text{por-Si}$  и вблизи подложки и ухудшением обмена электролита между порами и электролитической ячейкой [5].

Интенсивность спектров фотолюминесценции существенно увеличивается с приближением к верхнему слою (рис. 3). При этом, как можно видеть, положение максимума полосы фотолюминесценции изменяется слабо. Из этого следует вывод, что в процессе фотолюминесценции существенную роль играет не размер частичек (квантово-размерный эффект), а поверхностные эффекты на кремниевых кристаллитах. Это согласуется с моделью, предложенной в [6], в которой возбуждения передаются с кристаллита на поверхность, где и происходит фотолюминесценция. Понятно, что с уменьшением размеров кристаллитов увеличивается их общая площадь поверхности и облегчаются условия передачи фотовозбуждения на поверхность. Все это и приводит к резкому увеличению интенсивности фотолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-02-00436а).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Е. А. Тутов, Е. Н. Бормонтов, В. М. Кашкаров и др., *ЖТФ* **73** (11), 83 (2003).
- [2] Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели, *ФТП* **38** (6), 739 (2004).
- [3] Е. Ф. Венгер, Т. Я. Горбач, С. И. Кириллова и др., *ФТП* **36** (3), 349 (2002).
- [4] M. Yang, D. Huang, and P. Nao, *J. Appl. Phys.* **75** (1), 651 (1994).
- [5] Б. М. Буллах, Б. Р. Джумаев, Н. Е. Корсунская, *ФТП* **36** (5), 587 (2002).
- [6] F. Koch, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **298**, 319 (1993).

Поступила в редакцию 10 июля 2014 г.