

**УДК 621.382**

## **КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА В ПОРУВАТОМУ КРЕМНІЇ НА ПЛАСТИНАХ Р ТИПУ**

*Хрипко С.Л.*

*Гуманітарний університет «ЗІГМУ», Запоріжжя, Україна*

Досліджено комбінаційне розсіяння світла (КРС) в поруватому р- та р+ - кремнії з поруватістю 20 – 70 %. Морфологія нанокристалітів поруватого кремнію залежить від степеню легування і має вигляд ниток з діаметром 6 – 9 нм або сфер з діаметром 3 – 5 нм. Зростання поруватості веде до розширення ліній КРС та їх короткохвильового зсуву.

**Ключові слова:** поруватий кремній, комбінаційне розсіяння світла, морфологія, кристаліти, спектр.

### **ВСТУП**

Відкриття в 1990 році видимої люмінесценції поруватого кремнію (ПК) стимулювало велику зацікавленість до цього матеріалу [1]. ПК широко досліджується різнорізними методами для того, щоб краще зрозуміти його фізичні властивості [2 – 16]. Незважаючи на інтенсивні дослідження цього матеріалу, зараз немає точної відповіді про природу видимої люмінесценції в ПК. Існують дві моделі: перша пов'язує виникнення люмінесценції з квантовими розмірними ефектами в системах кремнієвих кристалітів нитковидної або сферичної форми, друга - з наявністю хімічних сполук кремнію з воднем та киснем [17]. Раманівське комбінаційне розсіяння може надати важливу інформацію про мікроструктуру ПК та характерних розмірах кристалітів. Спектр раманівського розсіяння першого порядку в монокристалічному кремнії при кімнатній температурі складається з однієї лінії, яка розташована на частоті оптичного фону  $\omega_0 = 520,5 \text{ см}^{-1}$ , а напівширина  $\Gamma_0 = 4 \text{ см}^{-1}$ . В аморфному кремнії раманівський спектр має широку смугу з максимумом, який зсунутий від  $\omega_0$  в бік низьких частот. Форма лінії раманівського спектра в аморфному кремнії відображає густину станів фононів. В квантових нитках характерне значення фононної частоти зсувається з точки  $\Gamma$  в просторі імпульсів. Для кремнієвих систем, які складаються з квантових ниток діаметром 2 нм, величина зсуву становить приблизно  $5 \text{ см}^{-1}$  [18]. В літературі повідомляється переважно про результати досліджень на пластинах кремнію, для формування ПК, з орієнтацією поверхні (100) [18 - 20].

**Мета роботи** полягає в дослідженні спектрів раманівського розсіяння на ПК з різною поруватістю, створеного з використанням високо – та низьколегованих кремнієвих пластин з орієнтацією поверхні (111).

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Плівки ПК були одержані за допомогою анодної обробки монокристалічного кремнію, легovanого бором з питомим опором  $0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  ( $10^{19} \text{см}^{-3}$ ) та  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  ( $1,5 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ ) і з орієнтацією поверхні (111), в спиртових розчинах HF з концентрацією фтористоводневої кислоти від 20 до 50 %. Анодну обробку проводили при густині струму  $40 \text{ мА/см}^2$ . Товщина плівок ПК вимірювалась на мікроінтерферометрі МП – 4 після травлення частини ПК, який не був захищений лаком і становила від 5 до 8 мкм. Поруватість плівок ПК визначалась, як відношення об'єму пор до загального об'єму поруватого кремнію, і складала 20 – 75 % з точністю 2 % за методикою викладеною в роботі [21]. Спектри КРС від монокристалічного кремнію та ПК вимірювались при температурі 300 К в геометрії зворотного розсіяння [21, 22]. Для запису спектрів використовували подвійний монохроматора ДФС – 24, систему лічіння фотонів на базі ФЭУ – 79 та комп'ютерну реєстрацію. Для збудження комбінаційного розсіяння в геометрії “на відбиття” використана лінія 488 нм (2,54 еВ) аргонного лазера. Спектральна ширина щілини становила  $2 \text{ см}^{-1}$ . Для мінімізації теплових ефектів потужність збуджуючого світла на зразках не перевищувала 30 мВт. Додатково якість та однорідність структури шарів ПК контролювалась методом реєстрації розсіяного світла [23].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Спектри КРС від зразків з значеннями питомого опору  $0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  та  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  наведені на рис. 1 та рис.2. Спільною ознакою для спектральних ліній є зсув їх максимумів в низькочастотну область, збільшення асиметрії та ширини ліній при зростанні поруватості. На зразках, які мають невелику поруватість, в межах 20 – 40 %, лінії КРС мають напівширину близько  $10 \text{ см}^{-1}$ , а їх червоний зсув становить всього  $3 \text{ см}^{-1}$ . Для зразків з високою поруватістю (70 %) червоний зсув ліній КРС в 2 – 2,5 разів менший за зсув ліній зразків з невеликою поруватістю.

Спектри КРС для зразків з різними питомими опорами та з підвищеною поруватістю суттєво відрізняються. Так величина червоного зсуву ліній КРС для зразків з питомим опором  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  становить близько  $12 \text{ см}^{-1}$ , а для зразків з питомим опором  $0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  – близько  $6 \text{ см}^{-1}$ . Напівширина ліній КРС для малолегованих зразків складає за нашими даними 24 - 37  $\text{см}^{-1}$ , а для високолегованих зразків – 12 - 19  $\text{см}^{-1}$ . В даному випадку ми маємо різні види спектрів КРС в залежності від рівня легування зразків кремнію. Спектри від малолегованих зразків відрізняються від спектрів високолегованих більшою пологістю та більшим зсувом в низькочастотну область. Таким чином, ми маємо два типи спектрів КРС: перший (рис.1) характеризується широкими асиметричними лініями з напівшириною ( $\delta\omega$ ) від 12 до 37  $\text{см}^{-1}$  та зсувом частоти ( $\Delta\omega$ ) від 3 до 12  $\text{см}^{-1}$ , другий (рис.2) характеризується вузькими майже симетричними лініями з

напівшириною ( $\delta\omega$ ) від 7 до 14  $\text{cm}^{-1}$  та меншим за перший тип зсувом частоти ( $\Delta\omega$ ) від 1 до 5  $\text{cm}^{-1}$ .

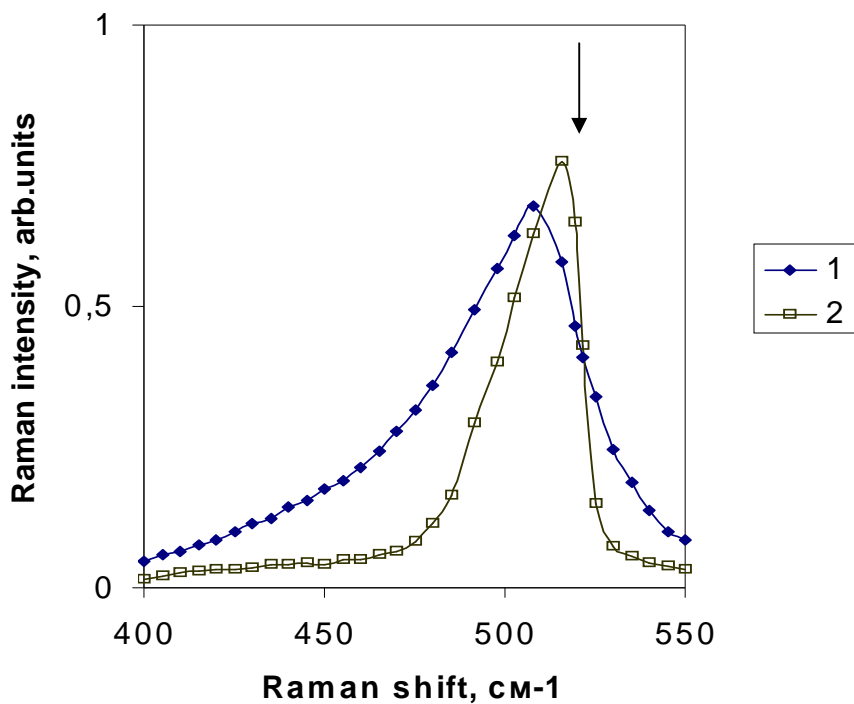


Рис. 1. Спектри КРС зразків поруватого кремнію з поруватістю 70 % на пластинах кремнію р – типу з питомим опором 10 Ом · см (1) та 0,01 Ом · см (2). Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ( $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Частотний зсув лінії КРС поруватого кремнію відносно до монокристалічного визначався як  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ПК}$ , де  $\omega_{ПК}$  - максимум лінії КРС для поруватого кремнію [18]. Значення  $\Delta\omega$  та  $\delta\omega$  в значній мірі залежать від величини поруватості та розміру кристалітів стовбчастої або сферичної форми.

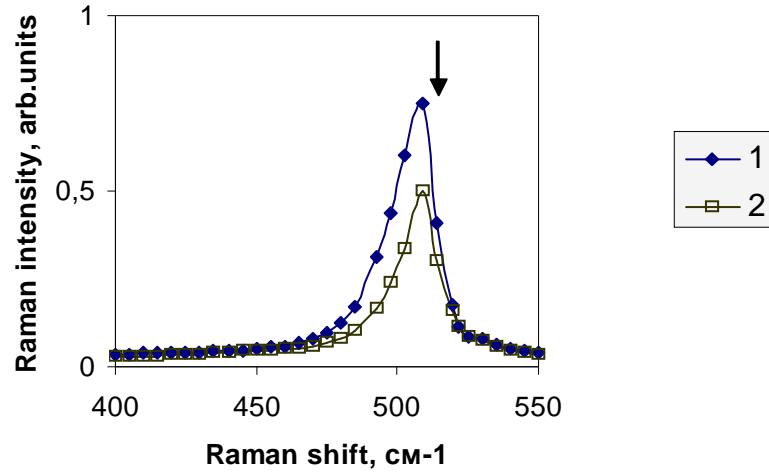


Рис. 2. Спектри КРС зразків поруватого кремнію з поруватістю 40 % на пластинах кремнію р – типу з питомим опором 10 Ом · см (1) та 0,01 Ом · см (2). Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії (520,5 см<sup>-1</sup>).

Для пояснення впливу квантово-розмірних ефектів на форму ліній КРС для кристалів сферичної та стовбчастої структури були проведені розрахунки згідно напівемпіричної моделі просторового обмеження фононів (phonon confinement theory). Інтенсивність раманівського спектру для сферичної  $I_{C\phi}(\omega)$  та стовбчастої  $I_{CT}(\omega)$  конфігурації кристалів описується наступними рівняннями [24]:

$$I_{C\phi}(\omega) \cong \iint \frac{|C(0, q)|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q \quad (1)$$

та

$$I_{CT}(\omega) \cong \iint \frac{|C(0, q_1, q_2)|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} dq_1 dq_2 \quad (2)$$

де  $\vec{q}$  - хвильовий вектор фотону. Для розрахунків обрана обмежуюча функція Гауса у вигляді

$$G = \exp\left(-\frac{8\pi^2 r^2}{L^2}\right) \quad (3)$$

де  $L$  - діаметр кристалу. Рівнянню (3) відповідають наступні коефіцієнти Фур'є

$$|C(0, q)|^2 \approx \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \quad (4)$$

та

$$|C(0, q_1, q_2)|^2 \approx \exp\left(-\frac{q_1^2 L_1^2}{16\pi^2}\right) \exp\left(-\frac{q_2^2 L_2^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2 \quad (5)$$

Розрахунки дисперсійної залежності частоти фонону були проведені у відповідності з апроксимацією наданою в роботі [18]:

$$\omega(q) = 520,5 - 120\left(\frac{q}{q_0}\right)^2 \quad (6)$$

де

$$q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}, \quad q_0 = \frac{2\pi}{a_0}, \quad a_0 = 0,54 \text{ нм}, \quad (7)$$

Експериментальні результати залежності зсуву максимуму лінії КРС від її напівширини та розрахункові значення величини  $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{ПК}$ , які були отримані з рівнянь (1) та (2) зображені на рис. 3.

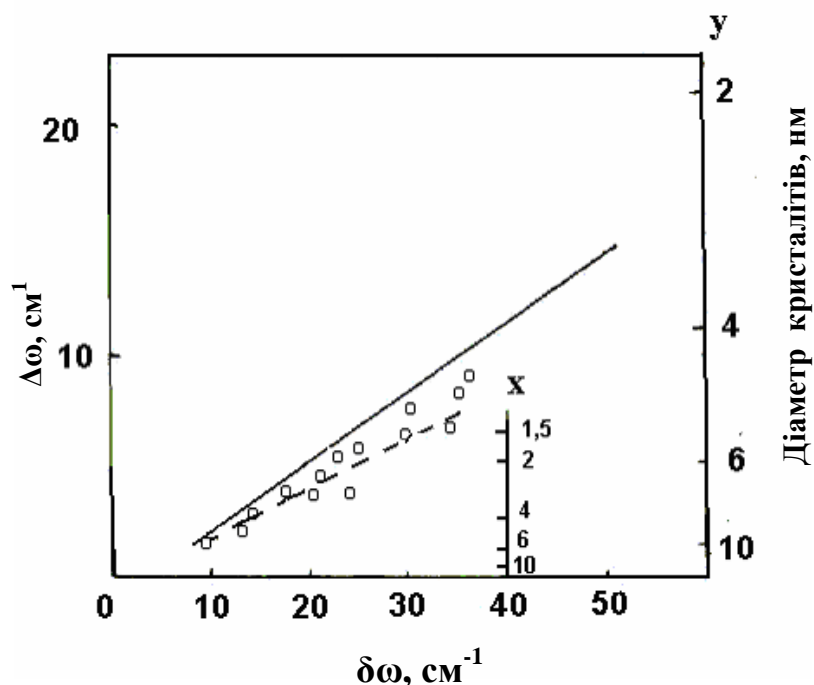


Рис. 3. Експериментальні залежності зсуву максимуму лінії КРС ( $\Delta\omega$ ) від її напівширини ( $\delta\omega$ ) в поруватому кремнії (о). Обчислені значення за моделлю просторового обмеження фононів для кристалітів сферичної конфігурації (у) та стовбчастої конфігурації (х) позначені безперервною і переривчастою лініями, відповідно.

Морфологія поруватої структури для  $p$  – кремнію з орієнтацією (111) характеризується розвинутою мікроструктурою, яка складається переважно з кристалітів ниткоподібної форми (6 – 9 нм в діаметрі) для  $p^+$  - кремнію або близької до сферичної форми (3 – 5 нм в діаметрі), характерної для зразків  $p^-$  – кремнію з високою ( $\geq 65\%$ ) поруватістю. Лінії КРС для зразків поруватого кремнію, які були виготовлені на сильно легованих пластинах кремнію з орієнтацією (111) мали менший зсув та ширину, що властиво для кристалітів з великими характерними розмірами.

На рис.4 зображені спектри КРС, які були розраховані за рівнянням (1), для кристалітів сферичної форми діаметром 3; 3,5 та 4 нм, які були сформовані в ПК з поруватістю 70 % та товщиною 5 мкм. Вони цілком містяться в просторі вимірних спектрів на рис.1. Спектр КРС для кристалітів діаметром 3 нм краще описується моделлю просторового обмеження фононів за рівнянням (1).

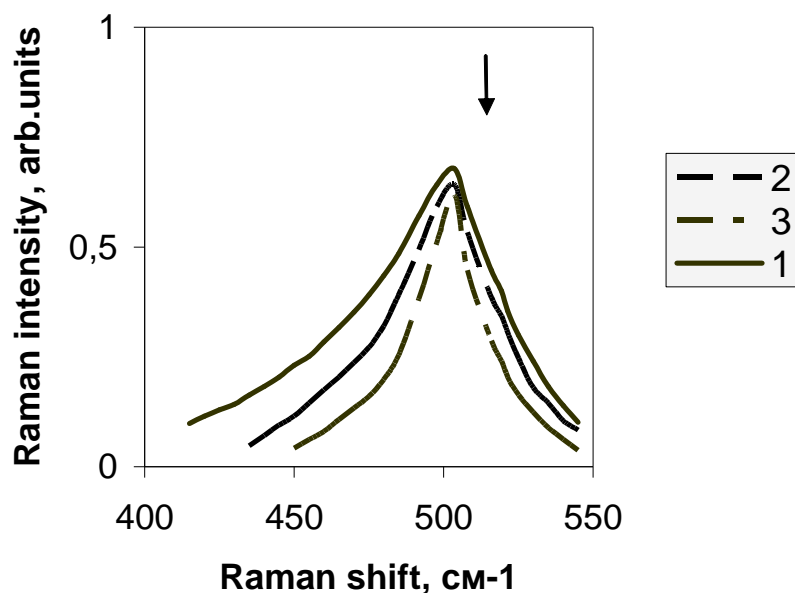


Рис. 4. Спектри КРС, що розраховані за моделлю просторового обмеження фононів (рівняння 1) для кристалітів сферичної форми діаметром 3 нм (суцільна лінія (1)), 3,5 нм (штрихова лінія (2)), 4 нм (штрихпунктирна лінія (3)) для ПК, сформованого на низьколегованих пластинах кремнію. Стрілкою вказано місцезнаходження раманівської лінії в монокристалічному кремнії ( $520,5 \text{ cm}^{-1}$ ).

Залежність спектрів КРС поруватого кремнію, виготовленого на пластинах кремнію  $p$  – типу з орієнтацією (111), від рівня легування кремнію, можна, на наш погляд, пояснити наявністю різних морфологічних структур сферичної або стовбчастої форми в поруватому кремнії. На низьколегованих пластинах, поруватий кремній, який переважно складається з кристалітів сферичної форми, дає більшу величину червоного зсуву та меншу крутість спектру КРС ніж поруватий кремній стовбчастої структури на високолегованих пластинах, що збігається з даними робіт [21, 22].

#### ВИСНОВКИ

В роботі за допомогою методу КРС при вивченні мікроструктури та випромінювальних процесів в поруватому кремнії, одержаному на пластинах  $p$  – типу з орієнтацією (111) встановлено, що морфологія поруватої структури залежить від рівня легування вихідного матеріалу і складається з кремнієвих нанониток для малолегованого кремнію та кремнієвих наносфер для високолегованого кремнію. Проведені розрахунки згідно з моделлю квантового конфайнмента та

експериментальні результати свідчать, що характерні розміри нанониток становлять 6 – 9 нм для високолегованого поруватого кремнію, а наносфер – 3 – 5 нм для низьколегованого поруватого кремнію.

Практичне застосування нашого дослідження може бути використано для створення повної діелектричної ізоляції елементів інтегральних схем, гетерування точкових дефектів, як низькоомні ділянки високовольтних транзисторів або ефективний гетер для металевих домішок, як поглинальна поверхня в сонячних елементах, використання в оптоелектроніці та ін.

### Список літератури

6. Canham T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – № 10. – P. 1046 – 1048.
7. Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М. и др. Эффективная электролюминесценция пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* – 1993. - Т. 27. – Вып. 11/12. – С. 1815 – 1819.
8. Белогорохов А.И., Караванский В.А., Белогорохова Л.И. Взаимосвязь между сигналом фотолуминесценции и поверхностными состояниями пористого кремния, в том числе “свободных” пленок пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* – 1996. – Т. 30. – Вып. 7. – С. 1177 – 1185.
9. Вяткин А.Ф. Материаловедческие и технологические аспекты получения макропористого кремния // *Материалы электронной техники.* – 2003. - № 3. – С. 58 – 61.
10. Вакуленко О.В., Даценко О.І., Одарич В.А. та інші. Еліпсометричні вимірювання параметрів та фотолумінесценція системи на основі поруватого кремнію // *Український фізичний журнал.* – 1998. – Т. 43. - № 3. – С. 348 – 353.
11. Suntao W., Yanhua W., Qihua S. Measurement and analysis of the characteristic parameters for the porous silicon / silicon using photovoltage spectra // *Applied surface science.*- 1999. – V. 158. – P. 268 – 274.
12. Pincik E., Bartos P., Jergel M. etc. The metastability of porous silicon / crystalline silicon structure // *Thin solid films.* – 1999. – V/ 343 – 344. – P. 277 – 280.
13. Parkinson M., Bayliss S.C., Clark D.T. etc. An analysis of photoluminescence voltage quenching and band structure of nanoporous silicon // *Thin solid films.* – 1998. – V. 326. – P. 194 – 200.
14. Петров А.В., Петрухин А.Г. Оптическое заряджение пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* – 1994. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 82 – 85.
15. Компан М.Е., Шабанов І.Ю., Беклемышин В.И. и др. О первичной люминесценции пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* – 1996. – Т. 30. – Вып. 6. – С 1095 – 1103.
16. Boukherroub R., Wayner D.D.M., Lockwood D.J. Photoluminescence stabilization of anodically-oxidized porous silicon layers by chemical functionalization // *Appl. Phys. Lett.* - 2002. – V. 81. - № 4. – P. 601 – 603.
17. Zhao Y., Li D., Xing S., Yang D., Jiang M. Influence of polarized bias and porous silicon morphology on the electrical behavior of Au-porous silicon contacts // *J. Zhejiang University Science.* – 2006. – V. 6B. - № 11. – P. 1135 – 1140.
18. Koker L., Wellner A., Sherratt, P.A.J., Neuendorf R., Kolasinski K.W. Etchant composition effects on porous silicon morphology and photoluminescence // *Phys. Stat. Sol.* – 2003. – V. 197. - № 1. P. 327 – 331.
19. Kordas K., Beke S., Pap. A.E., Uusimaki A., Leppavuori S. Optical properties of porous silicon. Part II: Fabrication and investigation of multiplayer structures – *Optical Materials.* – 2003. – V. 25. - P. 257 – 260.
20. Бондарев В.Н., Пихица П.В., Зеленин С.В. Флуктуационная теория фотолуминесценции пористого кремния // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46. - № 3. –С. 520 – 525.



21. Григорьев Л.В., Григорьев И.М., Заморьянская М.В., Соколов В.И., Сорокин Л.М. Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т.32. - № 17. – С. 33 – 41.
22. Корсунская Н.Е., Торчинская Т.В., Джумаев Б.Р. и др. Зависимость фотолюминесценции пористого Si от состава вещества на поверхности кремниевых нитей // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30. – Вып. 8. – С. 1507 – 1515.
23. Бреслер М.С., Ясиевич И.Н. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. – 27. – Вып. 5. – С. 871 – 883.
24. Андрианов А.В., Беляков Л.В., Горячев Д.Н. и др. Усиленное комбинационное рассеяние света в пористом кремнии // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28. – Вып. 12. – С. 2202 – 2207.
25. Авакянц Л.П., Авдюхина В.М., Демидович Г.Б. и др.. Исследование структуры и спектров комбинационного рассеяния пористого кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. - № 5. – С. 94 – 99.
26. Herino R., Bomchil G., Barla K. etc. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // Journal of the electrochemical society. – 1987. – V.134. – № 8. – P. 1994 – 2000.
27. Cullis A.G., Canham L.T., Callott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82. - № 3. – P. 909 – 965.
28. Скупов В.Д., Смолин В.К. Контроль однородности слоев пористого кремния методом измерения интенсивности рассеянного света // Новые промышленные технологии. 2001. – Вып. 2 – 3. – С. 20 – 21.
29. Решина И.И., Гук Е.А. Комбинационное рассеяние и люминесценция пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27. – Вып. 5. – С. 728 – 735.

**Хрипко С.Л. Комбинационное рассеяние света в пористом кремнии на пластинах p типа** // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. – 2007. – Серия «Физика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 147 - 155.

Исследовано комбинационное рассеяние света (КРС) в пористом p<sup>-</sup> и p<sup>+</sup> - кремнии с пористостью 20 – 70 %. Морфология нанокристаллов пористого кремния зависит от степени легирования и имеет вид ниток с диаметром 6 – 9 нм или сфер с диаметром 3 – 5 нм. Увеличение пористости ведет к расширению линий КРС и их коротковолновому сдвигу.

**Ключевые слова:** пористый кремний, комбинационное рассеяние света, морфология, кристаллиты, спектр.

**Khrypko S.L. Raman scattering of porous silicon on p – type substrates** // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). - № 1. – P. 147 - 155.

Raman scattering of porous Si with porosity from 20 % to 70% prepared on p<sup>-</sup> and p<sup>+</sup> - Si (111) substrates have been investigated. Morphology nanocrystallites of porous Si was explained by levels of doping and have view wires of 6 – 9 nm diameter or spheres of 3 – 5 nm diameter. Lines from samples of higher porosity are broader and have a lower red shift.

**Key words:** porous silicon, raman scattering, morphology, nanocrystals, spectra.

*Поступила в редакцию 12.02.2007 г.*