

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*М. И. Страшников, В. Л. Возный, В. Я. Резниченко, В. Я. Гайворонский\**

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

Поступила в редакцию 14 ноября 2000 г.

Измерены спектры поглощения и дисперсия показателя преломления образцов пористого кремния с различной степенью пористости в энергетическом интервале 1.5–3.5 эВ при комнатной температуре. Экспериментальные данные сравниваются с зависимостями, рассчитанными по теории Бруггеманна для диэлектрической проницаемости многокомпонентной системы, которая состоит из кристаллического кремния, SiO<sub>2</sub>, аморфного кремния и пустот (пор). Лучшее согласие между экспериментальными и теоретическими зависимостями получено при значительной концентрации SiO<sub>2</sub> в образцах пористого кремния.

PACS: 78.55.Mb, 78.66.-w

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Основное внимание в лавинообразно нарастающем потоке работ по пористому кремнию (*por-Si*), опубликованных в прошедшее десятилетие, было направлено на выяснение природы его фотолюминесценции при комнатной температуре в видимой области спектра, которая могла бы иметь большое прикладное значение (см., например, обзор [1]). Первой и остающейся до сих пор одной из основных версий о природе фотолюминесценции является квантово-размерная теория. Считается, что в пористых структурах в результате электрохимического травления образуются нанометровых размеров нити и точки, в которых из-за квантового ограничения движения носителей возникают квантовые уровни энергии выше дна запрещенной зоны. Это приводит к сдвигу края поглощения в коротковолновую область спектра, а следовательно, и к сопутствующему сдвигу частоты люминесценции, возникающей при зона-зонной рекомбинации носителей. Имеются существенные аргументы и в пользу альтернативных точек зрения на природу фотолюминесценции, наиболее распространенной из которых является молекулярная теория.

Что же касается исследования фундаментальных оптических характеристик пористого кремния — показателей преломления  $n$  и коэффициентов погло-

щения  $\alpha$ , а следовательно, свойств его диэлектрической функции  $\epsilon$ , — таких работ сравнительно немного [2–10]. В большинстве перечисленных работ измерялись либо спектры поглощения, либо коэффициенты преломления, и только в [3, 4] проведено одновременное исследование обеих характеристик. Подчеркнем, что именно комплексное исследование важно для выяснения влияния изменившейся структуры вещества при образовании *por-Si* на его оптические характеристики. Ведь диэлектрическая функция прямо связана с зонной структурой и правилами отбора при межзонных переходах.

При сравнении результатов, полученных в разных работах, обращает на себя внимание очень большой диапазон изменения абсолютных значений показателя преломления: от 3.99 [10] до 1.28 [9]. Кроме того, дисперсионные кривые  $n(\lambda)$  в широком спектральном интервале различаются наклоном и структурой в ультрафиолетовой области спектра вблизи сильных переходов в кристаллическом кремнии (3.4–4.2 эВ) [3, 4]. Возможно, эти различия связаны с разной степенью пористости исследовавшихся образцов.

Поэтому нам представлялось актуальным провести комплексное исследование диэлектрической функции, сравнить ее с имеющимися теоретическими моделями и связать со степенью пористости образцов *por-Si*.

\*E-mail: vlad@iop.kiev.ua

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

**Образцы.** Исследовались два образца *por-Si*, полученные по стандартной методике и отделенные от кремниевой монокристаллической подложки. Образец № 1 был взят из серии кристаллов, люминесценция которых исследовалась в работах [11, 12]. Он был в оптическом контакте со стеклянной подложкой и на вид казался прозрачной пленкой слегка голубоватой окраски. Поверхность кристалла, рассматриваемая под микроскопом, была гладкой, блестящей, бесструктурной. Толщина образца, измеренная на микроинтерферометре Линника МИИ-4 по сдвигу интерференционной нуль-полосы при отражении от поверхности кристалла и от поверхности подложки, составляла 0.6 мкм. Как было показано в работе [12] с помощью измерений на электронном микроскопе, образцы этой серии состояли из кристаллитов размером 5–20 нм с совершенной монокристаллической структурой. Они имели примесь аморфной фазы, которая давала ясные кольца (halos) в картине дифракции электронов.

Образец № 2 принадлежал к серии кристаллов, исследовавшихся в работе [7]. Толщина его, измеренная на микроскопе «в торец», составляла 30 мкм. Он был в свободном состоянии и одним уголком прикреплен к подложке. На вид образец представлял собой желтоватую прозрачную пластинку, поверхность которой под микроскопом при тысячекратном увеличении имела зернистую структуру. Вид этих зерен при фокусировке на верхнюю и нижнюю поверхности кристалла представлен на рис. 1. Размеры зерен (порядка десятых долей микрона) существенно больше, чем у образца № 1, о чем также свидетельствуют зубчатые края интерференционных полос, полученных на МИИ-4 при отражении от поверхности образца.

Кроме исследования образцов *por-Si* мы измерили также оптические константы кремния, напыленного на стеклянную подложку. Пленка была получена по методике, подобной описанной в [13] при напылении аморфного германия. Условия напыления обеспечивали образование аморфной структуры. Поверхность пленки, рассматриваемая под микроскопом, была гладкой, зеркально отражающей, а интерференционные полосы на МИИ-4 — очень четкие. Толщина пленки составляла 0.06 мкм.

**Дисперсия показателя преломления** измерялась с помощью двухлучевого интерферометра Жамена, скрещенного со спектрографом ДФС-13, обратная линейная дисперсия которого составляла 4 Å/мм. Исследуемый образец помещался в одно из

двух плеч интерферометра. При этом между интерферирующими пучками возникает разность хода  $[n(\lambda) - 1]d$ , где  $n(\lambda)$  — показатель преломления образца, а  $d$  — его толщина. Это приводит к смещению всей интерференционной картины и, в частности, нуль-полосы на некоторую величину  $\Delta y$ . Соотношение между смещением картины и разностью хода определяется формулой

$$[n(\lambda) - 1]d = \left(\frac{\Delta y}{H}\right)\lambda, \quad (1)$$

где  $H$  — ширина интерференционной полосы. Фотографируя последовательно картины с кристаллом и без кристалла, а затем измеряя смещение нуль-полосы, мы определяли показатель преломления<sup>1)</sup>. Таким образом, методика измерения  $n(\lambda)$  основана на прямом измерении изменения фазы светового пучка, прошедшего через кристаллическую пластинку, тогда как в [3, 4] применялись методы эллисометрии и расчеты по соотношениям Крамерса–Кронига на основании измеренных спектров отражения.

**Измерения спектров поглощения** были выполнены на автоматизированной спектральной установке, которая включает монохроматор МДР-6 со сменными решетками. Обратная линейная дисперсия составляла 6.5 Å/мм в области 200–500 нм и 13 Å/мм в области 500–900 нм. В качестве источника света использовалась галогенная лампа. Поперечный размер светового пятна, сфокусированного на поверхность образца, составлял 1 мм<sup>2</sup>. Компьютерное управление экспериментом позволяло «удерживать» нестабильность светового потока на уровне 3%.

Коэффициенты поглощения света  $\alpha$  для образцов, находившихся в свободном состоянии, рассчитывались с учетом многолучевой интерференции по соотношению

$$T = n \exp(-\alpha d) \left| \frac{t_1^2(n + i\kappa)}{1 + r_1^2 \exp(-i\Phi - \alpha d)} \right|^2, \quad (2)$$

где  $T$  и  $d$  — пропускание по интенсивности и толщина образца,

$$r_1 = \frac{(n - 1) + i\kappa}{(n + 1) + i\kappa}, \quad \text{и} \quad t_1 = \frac{2}{(n + 1) + i\kappa}$$

— комплексные амплитудные коэффициенты отражения и пропускания света на границе воздух–образец при нормальном падении,  $\Phi = 4\pi nd/\lambda$  — набег

<sup>1)</sup> Для кристаллов большой толщины, когда смещение нуль-полосы выводило ее из поля зрения спектрографа, была разработана специальная методика.

Рис. 1. Микрофотографии верхней (а) и нижней (б) поверхностей образца № 2

фазы пучка при двукратном прохождении образца, а коэффициенты экстинкции  $\kappa$  (мнимые части комплексного показателя преломления  $\tilde{n} = n + i\kappa$ ) связаны с  $\alpha$  соотношением  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ .

В том случае, когда исследуемая пленка была в оптическом контакте с подложкой, расчет проводился по методике работы [14]. Прохождение светового пучка через пленку и отражение света от нее рассчитывались с учетом многолучевой интерференции, тогда как вклады многократного прохождения пучка через толстую прозрачную подложку суммировались некогерентно. Пропускание  $T$  образца на подложке относительно измеренного пропускания подложки при нормальном падении определяется соотношением

$$T = T_f / [(1 - R_g R_f)(1 - R_g)],$$

$$T_f = n_g \exp(-\alpha d) \left| \frac{t_1 t_2}{1 - r_1 r_2 \exp(-i\Phi - \alpha d)} \right|^2, \quad (3)$$

$$R_f = \left| \frac{t_1 r_1 t_2 \exp(-i\Phi - \alpha d)}{1 - r_1 r_2 \exp(-i\Phi - \alpha d)} - r_2 \right|^2.$$

Здесь  $T_f$  и  $R_f$  — коэффициенты пропускания пленки и отражения на границе подложка–пленка по интенсивности с учетом многолучевой интерференции,  $n_g$  — показатель преломления подложки,  $R_g = (n_g - 1)^2 / (n_g + 1)^2$  — коэффициент отражения на границе подложка–воздух,

$$r_2 = \frac{(n - n_g) + i\kappa}{(n + n_g) + i\kappa} \quad \text{и} \quad t_2 = t_1(n + i\kappa)$$

— комплексные коэффициенты отражения и пропускания на границе пленка–подложка.

Уравнения (2), (3) позволяют корректно определять поглощение света в образце, так как вклад отражений от граней и многолучевой интерференции

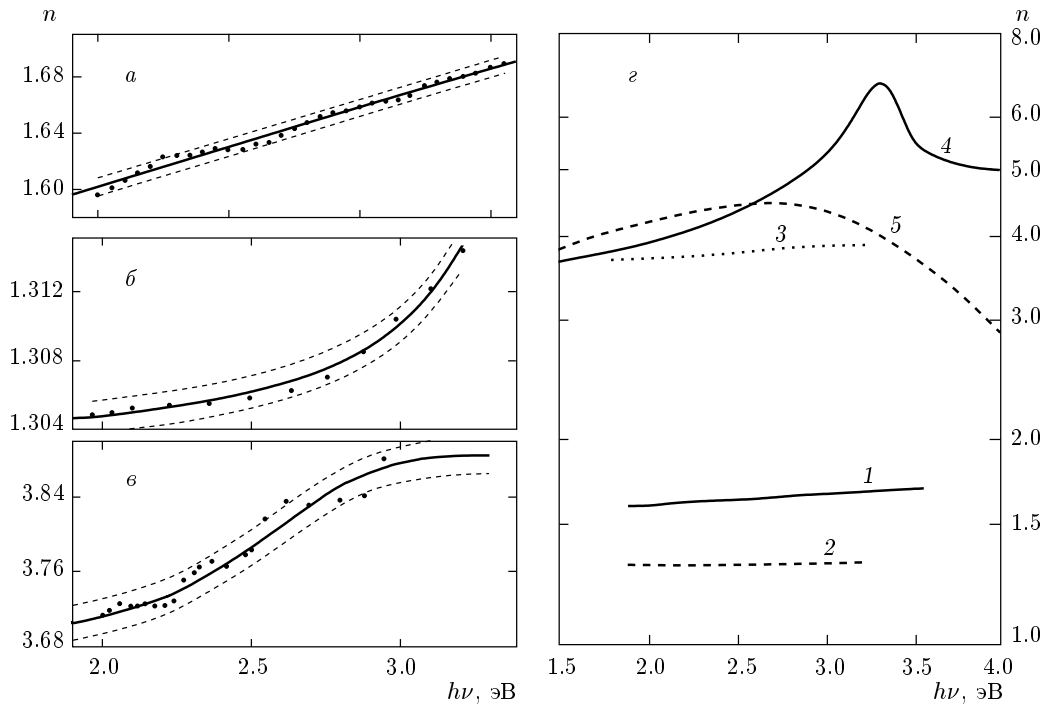
может существенно исказить оценку для коэффициента поглощения, полученную на основании более простых соотношений. В пористой среде наряду с поглощением и отражением света от граней происходит также и рассеяние света. В наших экспериментах мы не измеряли долю рассеянного света и тем самым завысили значения коэффициента поглощения. Наши образцы были достаточно хорошего оптического качества, и вклад рассеянного излучения не был доминирующим.

На основании экспериментально полученных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и показателей преломления с учетом измеренной толщины образцов были рассчитаны коэффициенты поглощения  $\alpha(h\nu)$  и коэффициенты экстинкции  $\kappa(h\nu)$ . Затем вычислялись действительная  $\varepsilon'(h\nu) = n(h\nu)^2 - \kappa(h\nu)^2$  и мнимая  $\varepsilon''(h\nu) = 2n(h\nu)\kappa(h\nu)$  части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \tilde{n}^2$ .

**Спектр фотолюминесценции** регистрировался на той же установке. Для возбуждения использовалась третья гармоника лазера на YAG:Nd<sup>3+</sup> (длина волны 353 нм), работающего в импульсном режиме. Мощность возбуждения составляла примерно 1 мВт/см<sup>2</sup>, длительность импульса 10 нс.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измеренные зависимости показателя преломления от энергии,  $n(h\nu)$ , для двух образцов, пористого *por-Si* и аморфного *a-Si*, напыленного на стеклянную подложку, представлены на рис. 2а–в. Средняя ошибка измерения соответствует на каждом рисунке расстоянию между верхней и нижней штриховыми линиями, ограничивающими «прогнозируемую» об-



**Рис. 2.** Дисперсия показателя преломления образцов *por-Si* № 1 (*a*), *por-Si* № 2 (*б*) и *a-Si* (*в*). Сводные данные для *por-Si* № 1 (кривая 1), *por-Si* № 2 (кривая 2), *a-Si* (кривая 3), кристаллического Si по работе [15] (кривая 4) и аморфного Si по работе [16] (кривая 5) приведены на рис. 2

ласть. Для образца № 1 экспериментально измеренная дисперсия показателя преломления аппроксимируется зависимостью

$$n = 1.491 + 0.055h\nu,$$

где  $h\nu$  выражается в электронвольтах. Для образца № 2 аппроксимация имеет вид

$$n^2 = 1.301^2 + \frac{0.096}{3.612^2 - (h\nu)^2}.$$

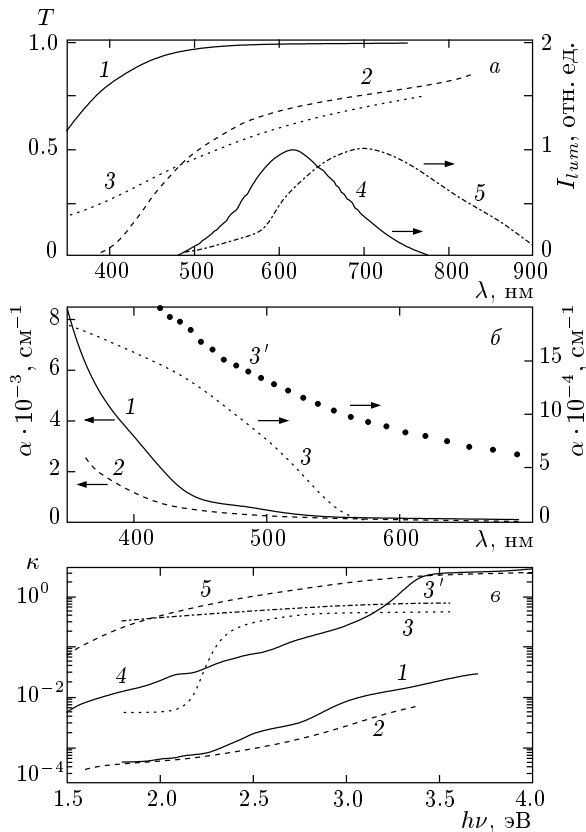
На рис. 2г представлены все измеренные нами экспериментальные кривые, а также литературные данные для дисперсии показателя преломления кристаллического кремния *c-Si*, определенные методом спектральной эллипсометрии [15], и аморфного кремния *a-Si*, рассчитанные по соотношениям Крамерса–Кронига на основании измеренного спектра отражения  $R(h\nu)$  [16]. Для удобства сравнения значения  $n(h\nu)$  представлены в логарифмическом масштабе.

Как видно из рис. 2г, мы получили почти плоские, без резкого подъема в коротковолновой области дисперсионные кривые  $n(h\nu)$ . Они очень похожи на полученные в работах [4] и [9] зависимости и резко

отличаются от результатов работы [3], в которой зафиксирован значительный подъем, а затем пик на кривой  $n(h\nu)$  вблизи 3.5 эВ. Возможно, что в образце, исследовавшемся в [3], оставалось намного больше кристаллической фазы, чем в наших.

На рис. 3а представлены кривые прозрачности  $T(\lambda)$  двух образцов *por-Si* и напыленной на стеклянную подложку пленки *a-Si*. Там же для сравнения представлены спектры люминесценции образцов, принадлежащим тем же сериям, что и *por-Si* № 1 и *por-Si* № 2 до отделения их от подложки. Температура комнатная. Как видно, результаты согласуются с квантоворазмерной теорией фотолюминесценции, а именно, чем меньше размер зерен в пористой структуре, тем больше сдвинут максимум фотолюминесценции в фиолетовую область спектра.

На рис. 3б приведены рассчитанные по кривым прозрачности коэффициенты поглощения  $\alpha(h\nu)$ , а на рис. 3в (в логарифмическом масштабе для удобства сравнения) — значения соответствующих им безразмерных коэффициентов экстинкции  $\kappa(h\nu)$ , а также литературные данные для кристаллического и аморфного кремния. Поскольку поправка на отражение для *a-Si* очень сильно влияет на  $\alpha(h\nu)$  и



**Рис. 3.** а) Кривые прозрачности образцов *por-Si* № 1 (кривая 1), *por-Si* № 2 (кривая 2) и *a-Si* (кривая 3) и спектры люминесценции образцов из тех же серий, что *por-Si* № 1 (кривая 4) и *por-Si* № 2 (кривая 5). б) Спектры коэффициентов поглощения,  $\alpha(h\nu)$ . в) Спектры коэффициентов экстинкции,  $\kappa(h\nu)$ . Обозначения такие же, как на рис. 2г

$\kappa(h\nu)$ , на рис. 3б и в кривыми 3' изображены также значения без введения этой поправки. Наконец, на рис. 4 представлены значения  $\epsilon'(h\nu)$  и  $\epsilon''(h\nu)$  для наших образцов *por-Si*.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной задачей работы было установление связи между оптическими свойствами пористого кремния и его составом, в частности, степенью пористости.

Некоторые авторы (см., например, [7]) оценивали степень пористости кристаллов *p*, т. е. долю пустоты в них, исходя из простого соотношения:

$$\alpha' = \alpha(1 - p), \tag{4}$$

где  $\alpha$  и  $\alpha'$  — коэффициенты поглощения соответственно кристаллического и пористого кремния. На наш взгляд, это соотношение некорректно, поскольку энергия, поглощенная в веществе, пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'' = 2n\kappa$ , тогда как  $\kappa$  характеризует лишь скорость убывания амплитуды световой волны, распространяющейся в среде.

В том случае, когда характерный масштаб микроструктуры меньше длины световой волны (длинноволновый предел), можно пренебречь эффектами запаздывания и заменить многокомпонентную систему эффективной средой с макроскопической диэлектрической проницаемостью. Несомненно, наиболее корректная оценка степени пористости может быть получена в рамках приближения теории Бруггемана [17] эффективной среды, которая является наиболее реалистичной для систем частиц нерегулярной формы даже для достаточно малой пористости [18].

Эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{eff}$  многокомпонентной изотропной системы определяется, согласно [17], исходя из диэлектрических проницаемостей отдельных ее компонент,  $\epsilon_i$ , доля которых в системе составляет  $f_i$ :

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0, \quad \sum_i f_i = 1. \tag{5}$$

На основании этой теории мы определили степень пористости и состав наших образцов пористого кремния. При этом предполагалось, что кристаллы состоят, главным образом, из кристаллического кремния *c-Si*, но в них может входить также примесь аморфной фазы *a-Si*. Не исключалось включение в состав образцов кварца  $\text{SiO}_2$ , который, согласно [19], образуется на поверхности пор кремния. Таким образом, рассматривалась четырехкомпонентная система. Значения  $\epsilon$  брались для *c-Si* из работы [15], для *a-Si* — из [16], для  $\text{SiO}_2$  мы полагали  $\kappa = 0$ ,  $n = 1.5$  (приблизительно среднее значение между показателями преломления  $\alpha\text{-SiO}_2$  и плавленого кварца), для воздуха  $\epsilon = 1$ .

Результаты расчетов кривых  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$  многокомпонентной системы в зависимости от концентрации входящих в нее компонент с целью согласования их с соответствующими экспериментальными кривыми образцов № 1 и № 2, представлены на рис. 5 и 6.

На первом этапе расчета рассматривалась двухкомпонентная система: *c-Si* + поры (рис. 5а, б и 6а, б). Оказалось, что для обоих кристаллов ни при каких соотношениях между *c-Si* и воздухом не удастся согласовать между собой кривые дисперсии показате-

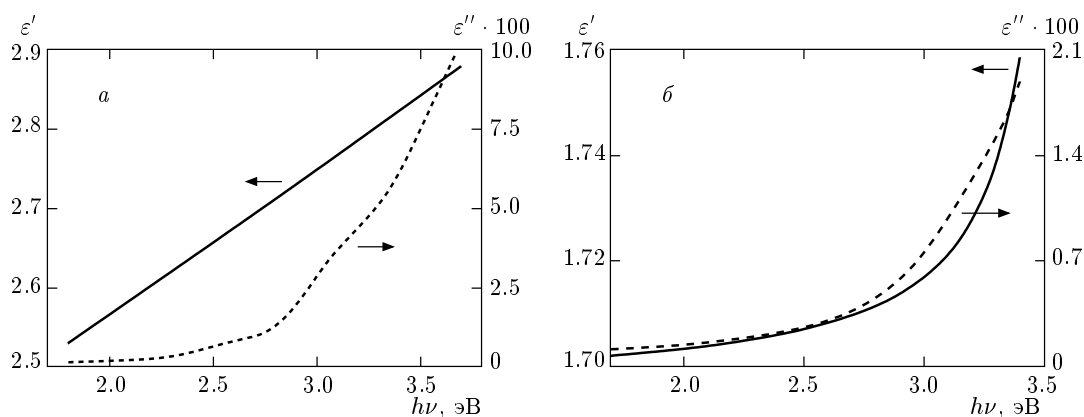


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость образцов *p-or-Si* № 1 (а) и № 2 (б)

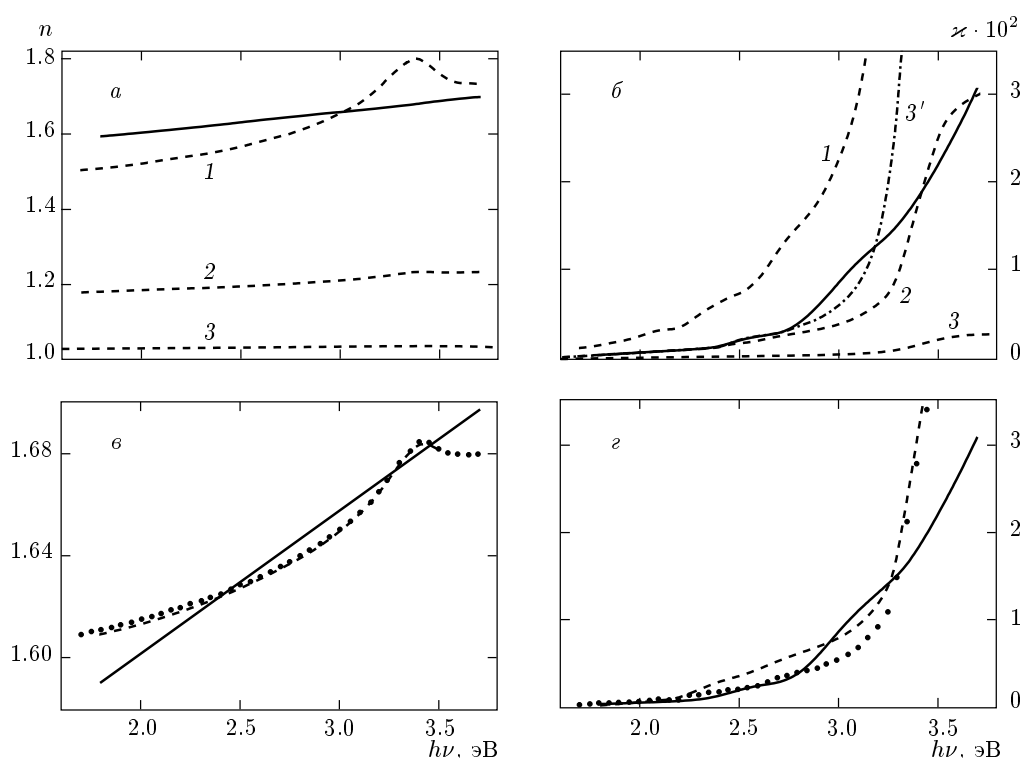


Рис. 5. Сравнение экспериментально измеренных кривых  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$  образца № 1 (сплошные линии) с рассчитанными по теории [17]: а, б — двухкомпонентная система (кривые 1–3); в, г — трехкомпонентная система (точечные кривые) и четырехкомпонентная система (штриховые кривые). Штрихпунктирная кривая 3' — расчет по формуле (4). Кривые 1 соответствуют концентрации  $f_{c-Si} = 25.74\%$ , кривые 2 —  $12.12\%$ , кривые 3 и 3' —  $2.15\%$

телей преломления и поглощения. Значения  $n(h\nu)$  всегда получаются меньше, чем измеренные экспериментально, если концентрация такова, что кривые  $\kappa(h\nu)$  близки. И наоборот, если удастся согласовать кривые  $n(h\nu)$ , то рассчитанные значения  $\kappa(h\nu)$  значительно больше, чем измеренные экспериментально.

На этих рисунках для сравнения приведены также кривые поглощения, рассчитанные по формуле (4). Они проходят значительно выше, чем рассчитанные по теории Бруггеманна.

Из рис. 5б и 6б хорошо видно, как меняется спектр поглощения при изменении  $f_{c-Si}$ , а именно,

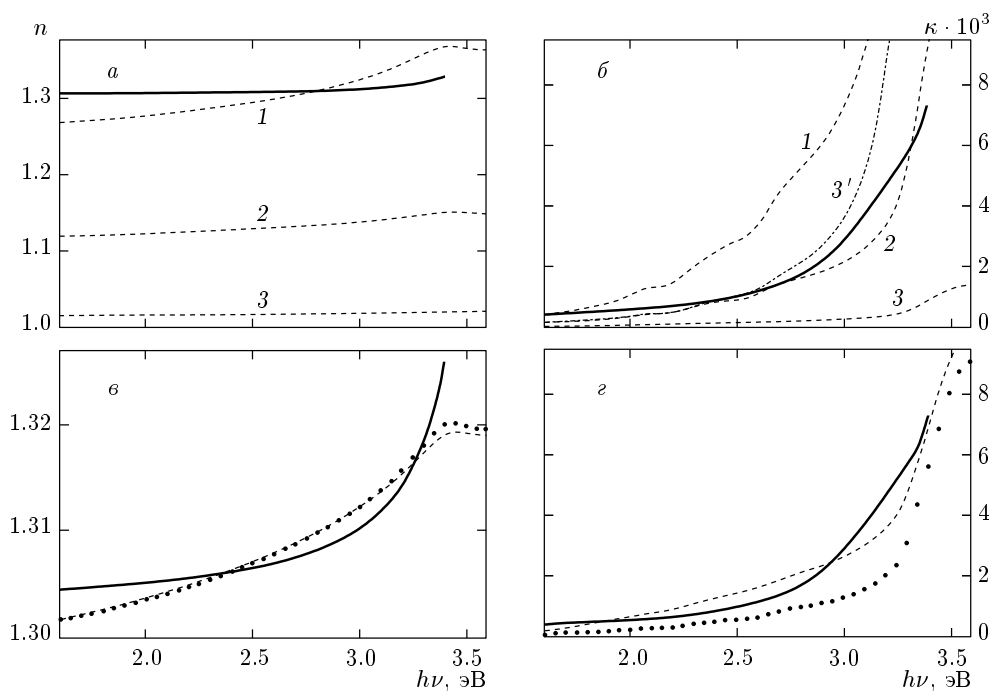


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для образца *por*-Si № 2. Кривые 1 соответствуют концентрации  $f_{c-Si} = 16.7\%$ , кривые 2 —  $8.57\%$ , кривые 3 и 3' —  $1.287\%$

происходит кажущееся увеличение ширины запрещенной зоны. В связи с этим напомним, что общепринятое мнение об увеличении ширины запрещенной зоны с ростом пористости, а следовательно, с появлением квантового уровня в нитях основано на сдвиге «края поглощения» в фиолетовую сторону. Считается, что сдвиг края приводит к прозрачности кристаллов в видимой области спектра. Как видно из рис. 3а, наши образцы тоже стали прозрачными для видимого света. Однако если оценить поглощение на единицу оставшегося вещества, то эффект сдвига края поглощения является кажущимся, поскольку в расчет заложены неизменные исходные значения  $\epsilon$  кремния без квантового уровня, т. е. без искусственного увеличения запрещенной зоны. Попутно отметим, что ни в спектрах поглощения (рис. 3), ни в кривых дисперсии показателя преломления (рис. 2) не видно особенностей, связанных с квантовыми уровнями, ответственными за люминесценцию этих кристаллов (рис. 3а). Возможно это определяется разбросом микрочастиц по размерам, который дает разброс по коэффициенту поглощения и сильно сглаживает результирующую кривую.

На следующем этапе расчетов (трехкомпонентная система), чтобы приблизиться к экспериментальным значениям  $n(h\nu)$ , мы вводили в систе-

му  $SiO_2$ . Результаты такого введения показаны на рис. 5в, г и 6в, г точечными кривыми. Как видно из рисунков, удается уменьшить разрыв между кривыми  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$ , если предположить, что в состав образца № 1 входит до 85%  $SiO_2$ , а образца № 2 — примерно 49%  $SiO_2$  при концентрации  $c$ -Si, соответственно 9% и 4%.

Наконец, на последнем этапе расчета (четырёхкомпонентная система) мы вводили некоторую примесь аморфной фазы  $a$ -Si. Это приводило к улучшению согласия экспериментальных и теоретических кривых, но полного совпадения все же достичь не удалось. Наилучшее согласие между измеренными и рассчитанными кривыми  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$ , приведенное на рис. 5в, г и 6в, г штриховыми кривыми, было получено при соотношениях концентраций составляющих, представленных в табл. 1. Такие концентрации получаются, если для аморфной фазы в образце № 1 использовать наши данные, а в образце № 2 — литературные [16].

О возможной большой примеси  $SiO_2$  в пористом кремнии говорилось в работе [19]. Авторы отмечают, что образование естественного оксидного слоя на стенках пор толщиной 1.5 нм должно привести к доле  $SiO_2$  в пористом кремнии, превышающей 30%. Кроме того, в инфракрасной области спектра была

Таблица 1

|             | c-Si  | SiO <sub>2</sub> | a-Si  | Пористость <i>p</i> |
|-------------|-------|------------------|-------|---------------------|
| Образец № 1 | 8.93% | 80.7%            | 1.14% | 9.23%               |
| Образец № 2 | 3.2%  | 49%              | 0.53% | 47.23%              |

обнаружена полоса поглощения на частоте характеристического колебания SiO<sub>2</sub> (примерно 1100 см<sup>-1</sup>). В этой же частотной области (1060–1200 см<sup>-1</sup>) была зафиксирована сильная полоса поглощения образцов *por*-Si также в работе [6]. Авторы подчеркивают, что меньшие кристаллиты окружены существенно большим количеством связей кремния с кислородом и водородом. Наконец, кардинальное увеличение поглощения на частоте 1100 см<sup>-1</sup> в процессе длительной экспозиции на воздухе (до 450 сут) видно на спектрах в недавно опубликованной работе [20]. Важные сведения, подтверждающие наличие большой доли примеси SiO<sub>2</sub> в пористом кремнии, содержатся и в работе [21]. На основании анализа оже-спектров показано, что в результате анизотропного травления образуется оксидная фаза на поверхности. Толщина зафиксированного окисленного слоя превышала 100 нм. В работе [9] на основании двух независимых методов исследования, эллипсометрии и резерфордовского обратного рассеяния, авторы пришли к выводу, что в их образце присутствует от 38.8% до 43.3% SiO<sub>2</sub>. Как уже отмечалось, значения показателя преломления и ход зависимости  $n(h\nu)$ , измеренные в [9], близки к значениям  $n(h\nu)$  для нашего образца № 2. Концентрация SiO<sub>2</sub> в нашем случае тоже приближается к значению, полученному в работе [9].

Что касается образца № 1, то концентрация SiO<sub>2</sub>, которую приходится подставить в формулы Бруггеманна, чтобы согласовать между собой кривые  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$ , оказывается очень большой (около 80%). Это может показаться удивительным и вызывать некоторые сомнения в их правильности, поэтому проанализируем результаты, используя данные работы [22]. В ней авторы исследовали изменение оптических характеристик тонких пленок окисленного пористого кремния в зависимости от режима получения и последующей термообработки. Состав пленок определялся из величины измеренного показателя преломления на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм с помощью зависимостей, рассчитанных на основе трехкомпонентной модели Бруггеманна для эффективной среды, состоящей из слоев с разной исходной

пористостью. Несмотря на то что мы не подвергали наши образцы специальному окислению, все же представлялось интересным сравнить их параметры с полученными в [22], хотя расчеты там проведены для одной длины волны, только для трехкомпонентной системы и в пренебрежении поглощением.

Важное утверждение, высказанное в [22], состоит в том, что окисленная пленка не есть произвольная смесь трех компонент, а содержание каждой из них изменяется в процессе окисления за счет другой. Показано, что окисление каждого атома Si приводит к увеличению объема связанной с ним твердой фазы в 2.27 раза. Поэтому при окислении исходной двухкомпонентной системы Si + поры возникает новая фаза SiO<sub>2</sub> и уменьшаются объемы, занимаемые порами и кремнием. Поскольку возможность процесса окисления зависит от объема свободного пространства, которое может занять SiO<sub>2</sub>, то образцы с разной исходной пористостью  $p_{in}$  ведут себя по-разному. Если  $p_{in} > 56\%$ , то после полного окисления кремниевого каркаса образец остается пористым и состоит из SiO<sub>2</sub> и пор. Если же  $p_{in} < 56\%$ , то происходит полное исчезновение пор при еще неполном окислении кремниевого каркаса, что приводит к другой двухкомпонентной системе: Si + SiO<sub>2</sub>.

В [22] вычислены возможные составы сосуществования трех фаз, и на представленных в ней графиках изображены заштрихованной частью плоскости. Сравнение наших данных с [22] показало, во-первых, что оба наших образца попадают в область возможного сосуществования трех фаз. Во-вторых, пользуясь соотношениями этой работы, можно определить степень окисления и  $p_{in}$  наших образцов. Объем кремниевого скелета, который окислился,  $x = f_{SiO_2}/2.27$ . Весь объем кремния в исходном *por*-Si определяется суммой  $f_{Si} = f_{c-Si} + f_{a-Si} + x$ . Исходная пористость  $p_{in} = 1 - f_{Si}$ . Степень окисления определяется как  $s = (x/f_{Si})100\%$ . Результаты приведены в табл. 2. Таким образом, в образце *por*-Si № 1  $p_{in} < 56\%$ , а в *por*-Si № 2  $p_{in} > 56\%$ . Это и определило такую большую разницу в их составах после продолжительного хранения на воздухе. Однако ни в одном из них не



Таблица 2

|             | Объем скелета (Si), который окислился, $x$ | Исходный объем кремния, $f_{Si}$ | Исходная пористость $p_{in}$ | Степень окисления $s$ |
|-------------|--|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Образец № 1 | 35.5%                                      | 46.2%                            | 53.8%                        | 77%                   |
| Образец № 2 | 21.6%                                      | 25.3%                            | 75.0%                        | 85%                   |

произошли возможные конечные процессы: нет полного окисления в *por-Si* № 2 и нет полного исчезновения пор в *por-Si* № 1. Тем не менее степень окисления в обоих образцах очень велика.

Если воспользоваться двумя графиками работы [22] ( $s-n$ ,  $p-n$ ), то для *por-Si* № 1 получаются значения  $p_{in} = 52.5\%$  и  $53.5\%$ ; для *por-Si* № 2 —  $p_{in} = 73\%$  и  $74\%$ . Эти значения очень близки к определенным из табл. 2. Поэтому вся совокупность приведенных данных свидетельствует, что процессы в наших кристаллах проходили по схеме, предложенной в [22]. Может быть, зафиксированное окисление образцов *por-Si* является причиной ослабления их фотолюминесценции со временем.

**Сравнение с теоретическими расчетами зонной структуры *por-Si*.** Подводя итоги проведенной аппроксимации экспериментальных кривых теоретическими зависимостями, необходимо подчеркнуть, что полного согласия между ними достичь все же не удастся. Причина этого, на наш взгляд, состоит в том, что в расчетах мы использовали в качестве исходных данных значения  $\epsilon$  для чистого кремния *c-Si*. Это автоматически предполагает, что зонная структура и правила отбора для межзонных переходов, а следовательно, соответствующие им силы осцилляторов остаются в пористом кремнии такими же, как в исходном монокристалле. Это, конечно, является грубым приближением. При образовании пористой структуры неизбежно нарушается дальний порядок в решетке, что должно ослаблять прямые переходы в центре зоны Бриллюэна  $k = 0$  (3.4 эВ, 4.2 эВ). Именно это происходит при образовании аморфного кремния, когда, с одной стороны, пропадают сильные пики поглощения и дисперсии  $n(h\nu)$  в ультрафиолетовой области спектра, а с другой — возрастают поглощение и значения  $n$  в красной области вблизи непрямого края поглощения. Это видно из рис. 2г и 3в и свидетельствует об уменьшении непрямоzonности аморфного кремния.

Теоретически электронная структура и оптиче-

ские свойства пористого кремния подробно и последовательно исследовались в работах [23, 24]. В [24] вещество представлялось в виде совокупности сильно связанных квантовых проволок, длины которых порядка микрона, а ширины нанометровых размеров (отношение длины к ширине порядка 1000:1). Были рассчитаны ширина запрещенной зоны и положение экситонного уровня в зависимости от ширины проволок, а также мнимая часть диэлектрической функции и спектры поглощения.

В работе [23] пористый кремний моделировался сверхрешеткой, в которой с определенной периодичностью были удалены «столбики» вещества. Одна и та же степень пористости, т. е. процент удаленного вещества, достигался разными способами: либо часто удалялись узкие столбики, либо редко — широкие. Были проанализированы зависимости зонной структуры и спектра поглощения (мнимой части  $\epsilon$ ) от размеров удаленного столбика вещества и от степени пористости. Расчет показал, что положение края поглощения определяется двумя конкурирующими эффектами. Во-первых, переходы сопровождаются рассеянием носителей на порах решетки, что эффективно уменьшает «непрямоzonность» *por-Si* и в результате приводит к красному смещению края поглощения. Во-вторых, квантовое ограничение движения носителей увеличивает запрещенную зону. Последний эффект существенно зависит от толщины кремниевого скелета, остающегося между порами.

Представлял интерес сравнить наши экспериментальные данные с результатами теоретических расчетов с целью выяснения соответствия упрощенных теоретических моделей реальным кристаллическим структурам.

Сравнение показывает, что рассчитанные в [24] абсолютные значения  $\epsilon''$  и  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ), а также форма кривых  $\alpha(h\nu)$ , включающих экситонные состояния, далеки от наших экспериментальных зависимостей. Что же касается предсказываемой в [24] поляризационной анизотропии поглощения относительно на-

правления оси квантовых проволок, то в наших экспериментальных условиях мы не могли ее обнаружить. Наши структуры были скорее не проволочками, а «точками» (зернами).

Рассчитанные в [23] кривые  $\varepsilon(h\nu)$  для образцов разной степени пористости ясно демонстрируют увеличение красного хвоста и уменьшение коротковолновых пиков с увеличением  $p$ , что качественно согласуется с нашими данными. Однако минимальный процент оставшегося кристаллического вещества  $(1 - p)$ , для которого был проведен расчет (около 23.4%), значительно больше, чем оценивается в наших образцах, что затрудняет сравнение. Авторы получили сильно сдвинутый в коротковолновую сторону по сравнению с  $c$ -Si спектр, состоящий из ряда пиков, которые возникают при переходах между почти плоскими зонами. Наши измерения спектра поглощения не распространяются на эту спектральную область, что дополнительно затрудняет сравнение эксперимента с теорией. К сожалению, в работе [23], также как и в [24], не приведены кривые  $\varepsilon'(h\nu)$  или  $n(h\nu)$ , с которыми сравнение возможно и в видимой области спектра. Тем не менее, если исходить из измеренных кривых  $n(h\nu)$ , в наших образцах не происходит сдвиг спектра поглощения в ультрафиолетовую область, а наблюдается лишь общее понижение кривой  $\kappa(h\nu)$ . Так, в образце № 2 оцененная по кривизне кривой  $n(h\nu)$  (рис. 2б) резонансная частота  $\omega_0 = 3.61$  эВ, которая характеризует положение максимума некой усредненной полосы поглощения, попадает между первым (3.4 эВ) и вторым (4.2 эВ) экстремумами кривой  $\kappa(h\nu)$  кристаллического кремния [15].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование свойств диэлектрической функции двух образцов *por*-Si из разных серий, для чего измерены кривые дисперсии показателя преломления  $n(h\nu)$  и спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$ ,  $\kappa(h\nu)$ . На основании полученных зависимостей по теории Бруггеманна [17] определены степень пористости этих образцов, а также возможный процент содержания в них кварца  $\text{SiO}_2$  и аморфной фазы  $a$ -Si. Анализ проведен в предположении неизменности диэлектрической функции  $\varepsilon$  кристаллического кремния  $c$ -Si при образовании пористой структуры. В этом случае удается приблизительно согласовать между собой кривые  $n(h\nu)$  и  $\kappa(h\nu)$  для каждого образца, если в них входит большая доля кварца.

По-видимому, именно процесс окисления кремниевого скелета, в результате которого образуется  $\text{SiO}_2$ , является одной из главных причин «старения» образцов пористого кремния, т. е. ухудшения их качества и ослабления фотолюминесценции.

В настоящее время нам не известны теоретические расчеты, которые могут согласовать поглощение и дисперсию наших образцов пористого кремния без включения в их состав  $\text{SiO}_2$ . Имеющиеся теории, учитывающие квантоворазмерные эффекты в пористом кремнии (квантовые проволочки, сверхрешетки), не описывают наши экспериментальные данные.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Р. Д. Федоровичу, Д. Б. Данько и В. Ю. Тимошенко за предоставление исследованных образцов, а также О. В. Сахно и Р. В. Христосенко за помощь в проведении эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Свечников, А. В. Саченко, Г. А. Сукач и др., Оптоэлектрон. и полупроводн. техн. **27**, 3 (1994).
2. Y. Kanemitsu, H. Uto, and Y. Masumoto, Phys. Rev. B **48**, 2827 (1993).
3. N. Koshida, H. Koyata, Y. Suda et al., Appl. Phys. Lett. **63**, 2774 (1993).
4. L.-Y. Chen, X.-Y. Hou, D.-M. Huang et al., Jap. J. Appl. Phys. **33**, Part 1, 1937 (1994).
5. Y. H. Xie, M. S. Hybertsen, and W. L. Wilson, Phys. Rev. B **49**, 5386 (1994).
6. Е. В. Астрова, А. А. Лебедев, А. Д. Ременюк и др., ФТП **29**, 1649 (1995).
7. Д. Г. Яркин, Е. А. Константинова, В. Ю. Тимошенко, ФТП **29**, 669 (1995).
8. А. Н. Образцов, В. А. Караванский, Х. Окуши и др., ФТП **32**, 1001 (1998).
9. Л. В. Беляков, Т. Л. Макарова, В. И. Сахаров и др., ФТП **32**, 1122 (1998).
10. О. В. Вакуленко, О. И. Даценко, В. А. Макара и др., Укр. физ. журн. **43**, 348 (1998).

11. М. С. Бродин, В. М. Быков, Д. Б. Данько и др., Укр. физ. журн. **40**, 933 (1995).
12. M. S. Brodyn, V. N. Bykov, D. B. Dan'ko et al., Proc. SPIE **2780**, 324 (1995).
13. П. Г. Борзяк, Р. Д. Федорович, ФТТ **11**, 3020 (1960).
14. A. Penzkofer, E. Drotleft, and W. Holzer., Opt. Commun. **158**, 221 (1998).
15. D. E. Aspnes and A. A. Studna, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
16. D. T. Pierce and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **5**, 3017 (1972).
17. D. A. Bruggemann, Ann. der Phys. **24**, 636 (1935).
18. W. Theiss, Surf. Sci. Rep. **29**, 91 (1997).
19. H. Munder, C. Andrzejak, M. G. Berger et al., Appl. Surf. Sci. **56-58**, 6 (1992).
20. Б. В. Каменев, Е. А. Константинова, П. К. Кашкаров и др., ФТП **34**, 753 (2000).
21. Е. Ф. Венгер, Т. Я. Горбач, Л. А. Матвеева и др., ЖЭТФ **116**, 1750 (1999).
22. Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, Ф. В. Ременюк и др., ФТП **33**, 1264 (1999).
23. M. Cruz, M. R. Beltran, C. Wang et al., Phys. Rev. B **59**, 15381 (1999).
24. G. D. Sanders and Y. C. Chang, Phys. Rev. B **45**, 9202 (1992).