

02;06.2;06.3;07

©1994

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ, СОСТАВ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-АКТИВНОГО СЛОЯ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

*В.Г.Бару, Т.П.Колмакова, А.Б.Ормонт,
С.А.Терешин*

Настоящее сообщение направлено на выяснение природы люминесцентных процессов в пористом кремнии (ПК). Ранее на основе данных по эмиссионной рентгеновской спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, рамановской спектроскопии нами было показано [1,2], что эффективно люминесцирующие в видимом диапазоне слои ПК, полученные на Si *n*-типа, неоднородны по толщине.

Цель настоящей работы — выяснение локализации, состава, а также некоторых свойств наиболее эффективно люминесцирующей части слоев ПК толщиной ≈ 7 мкм, полученных, как и в работах [1,2], на материале *n*-типа по технологии, описанной в [1].

По изображению типичного поперечного скола ПК, полученному в растровом электронном микроскопе (JSM-840), была установлена неоднородность структуры с изменением характерного размера неоднородностей от 1–2 мкм у подложки до 0.1 мкм и менее у поверхности образца. Наблюдения в оптический флюоресцентный микроскоп (Fluogoval) показали, что эффективно люминесцирует лишь верхний слой толщиной ~ 1.5 мкм. Его спектры ФЛ соответствуют тем, что приведены в работах [1,2], и имеют максимум при $\lambda = 0.65$ мкм. Эффективность свечения ниже лежащего слоя в 5–7 раз меньше.

Средний атомный состав верхнего слоя ПК толщиной порядка нескольких десятков ангстрем, определенный с помощью рентгеновского микроанализатора (JXA-5A) по ОК α линии, близок к диоксиду кремния, что коррелирует с данными фотоэлектронной спектроскопии (по Si2 $p_{3/2}$) [1].

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности излучения SiK α (в максимуме спектра) от расстояния *x* от поверхности образца (кривая 1), снятая на поперечном сколе методом локального микроанализа. Сигнал, усредненный по отрезку длиной 20 мкм, параллельному краю поверхности, пропорционален средней весовой доле атомов Si на данной

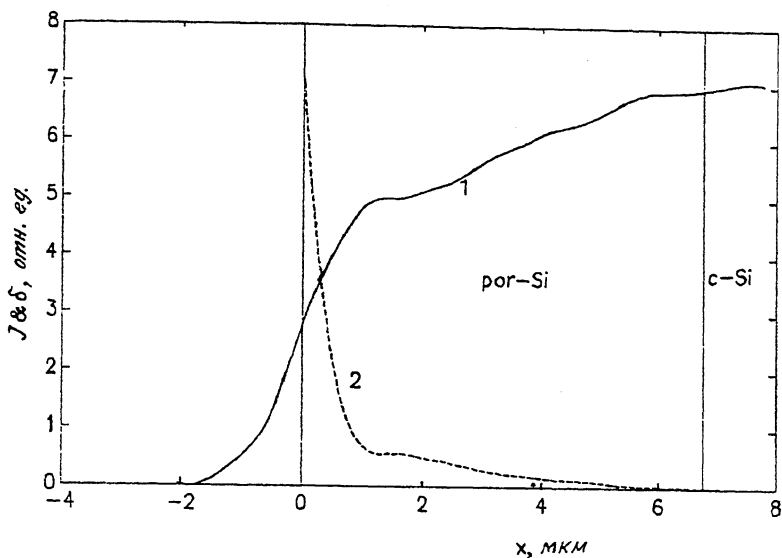


Рис. 1. Состав образца ПК. 1 — $J(x)$ — интенсивность рентгеновского излучения $\text{SiK}\alpha$, пропорциональная весовой доле атомов Si на глубине x ; 2 — $\delta(x) = N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{Si}}$ — число молекул SiO_2 , приходящихся на каждый атом Si на глубине x ; x — расстояние от поверхности образца.

глубине. Разрешающая способность по глубине ~ 1 мкм. Учитывая, что сумма весовых долей атомов кремния и кислорода на каждой глубине равна 1, и полагая, что практически весь кислород находится в фазе SiO_2 легко найти зависимость $\delta(x) = N_{\text{SiO}_2}/N_{\text{Si}}$, характеризующую состав исследуемых образцов (см. рис. 1, кривая 2). Средний состав слоя толщиной ~ 1 мкм (с учетом пористости), полученный из этой кривой, соответствует данным, найденным из эмиссионной рентгеновской спектроскопии по соотношению соответствующих компонентов $\text{SiK}\beta$ спектра.

На рис. 2 представлен спектр возбуждения ФЛ в образцах ПК, состав которых определен выше (рис. 1). Регистрировалась I — интегральная интенсивность ФЛ. Максимум I при $\lambda = \lambda_{\text{max}}$ указывает на неравномерное распределение люминесцентной активности по толщине образца. Наиболее активно излучает поверхностный слой, толщина d^* которого сравнима с глубиной поглощения возбуждающего света с $\lambda = \lambda_{\text{max}}$. При $\lambda > \lambda_{\text{max}}$ глубина поглощения растет, возбуждающий свет проникает в более глубокие, но слабо излучающие слои, и I уменьшается. При $\lambda < \lambda_{\text{max}}$ глубина поглощения меньше d^* , что также вызывает умень-

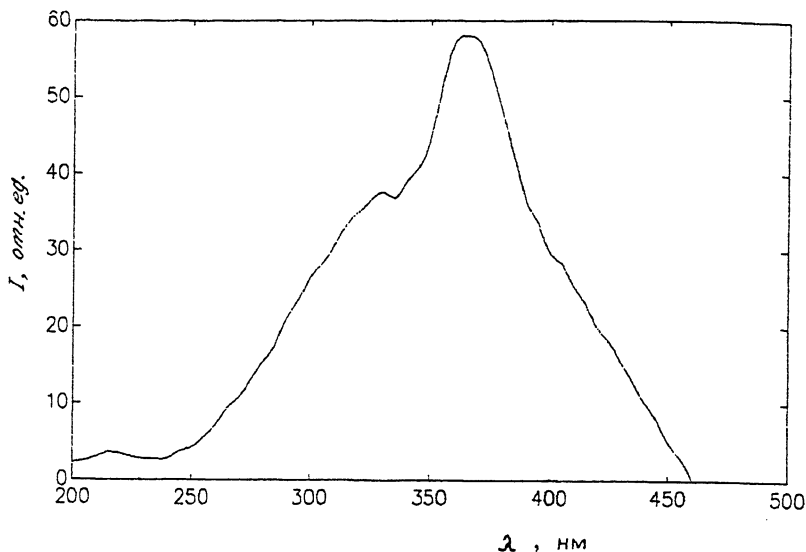


Рис. 2. Спектр возбуждения ФЛ в образце ПК. I — интегральная интенсивность ФЛ в зависимости от длины волны возбуждающего света λ .

шение I . Количественно оценить глубину поглощения $d(\lambda)$ можно из условия $\int_0^d \alpha(\lambda, x) dx = 2$. Коэффициент поглощения света $\alpha(x)$ зависит от x , поскольку доля SiO_2 в ПК, как видно из рис. 1, падает в глубь образца. В интересующей нас поверхностной области ($x \approx 1 - 3$ мкм) мы оценили $\alpha(\lambda, x)$, используя представления теории эффективной среды [3] и количественные данные о фазовом составе, приведенные на рис. 1. В результате при $\lambda_{\text{max}} = 0.36$ мкм получаем $d^* \approx 3$ мкм. Оценка глубины проникновения d возбуждающего света с $\lambda = 0.26$ мкм, практически не дающего ФЛ, приводит к $d \approx 0.8$ мкм. Таким образом, в исследованных образцах основное излучение идет с глубины от 0.8 до 3 мкм.

Для определения области локализации и толщины излучающего свет слоя был использован также обнаруженный нами в образцах ПК эффект гашения ФЛ быстрыми электронами. Эффект гашения ФЛ наблюдался визуально с помощью флуоресцентного микроскопа и зависел как от энергии электронов, так и от дозы облучения. Предложенный для определения локализации и толщины люминесцирующего слоя метод основан на следующем: при энергиях электронов, достаточных для того, чтобы полностью пройти че-

рез эффективно люминесцирующий слой, всегда можно достичь дозы облучения, достаточной для полного гашения ФЛ. И напротив, при энергиях, недостаточных для проникновения на всю толщину люминесцирующего слоя, не удастся никакой, даже самой высокой дозой, осуществить гашение ФЛ. Разрешение данного метода по глубине связано с глубиной проникновения быстрых электронов в вещество и может быть при энергиях $\cong 100$ эВ сделано весьма высоким: ~ 15 Å. Метод не ограничен снизу, со стороны минимальных определяемых размеров люминесцирующей области, дифракционным пределом Аббе для испускаемого света, как это имеет место в оптической микроскопии дальнего поля при построении изображения.

Для исследованного образца электроны с энергией ≥ 4 кэВ осуществляли полное гашение ФЛ. Электроны с энергией в интервале 3 кэВ–600 эВ вызывали лишь частичное гашение при любой дозе облучения (глубокие слои не были затронуты облучением), а при энергиях, меньших чем 600 эВ (вплоть до 200 эВ), эффект ввиду малости вообще замечен не был. Последний факт свидетельствует о том, что поверхностный слой порядка нескольких сот ангстрем какой-либо особой роли в люминесценции не играет. Массовая толщина слоя, через который проникают электроны с энергией 4 кэВ, составляет $6 \cdot 10^{-5}$ г/см², что с учетом плотности Si и SiO₂, а также пористости материала, дает толщину эффективно люминесцирующего слоя ~ 1 мкм или несколько больше.

Что касается природы самого эффекта необратимого гашения люминесценции, то он, по-видимому, связан с ионизирующим влиянием электронов, приводящим либо к разрушению каких-либо химических связей в интересах внутри ПК или на внутренних поверхностях пор, ответственных за ФЛ в ПК, либо к активизации каналов безызлучательной рекомбинации в ПК. Разрушать или трансформировать кристаллические фрагменты такое излучение, не приводящее в наших опытах к серьезному разогреву ПК (не более нескольких десятков градусов), не может.

Итак, люминесцентно-активный слой в исследованном ПК локализован в приповерхностной области толщиной от одного до нескольких микрон, имеет композитную структуру, включающую фрагменты кристаллического Si и аморфного SiO₂. На каждую молекулу SiO₂ в слое приходилось от 0.5 до 1.8 избыточных атомов Si. Нижняя граница слоя явно выражена (см. рис. 1) и в ряде случаев, (см. [2]), он может быть отделен от ниже лежащих слоев.

Список литературы

- [1] Колмакова Т.П., Бару В.Г., Малахов Б.А., Ормонт А.Б., Терешин С.А. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 398-401.
- [2] Avakyan L.P., Kolmakova T.P., Sedinkin E.G., Chervyakov A.V., Ormont A.B. // Report to the 1st Int. Symp. on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI). Nov. 8-12, 1993, Kanuizawa, Nagano, Japan.
- [3] Bohren S.F., Haffman D.R. Absorbtion and Scattering of Light by Small Particles. N. Y., 1983. P. 624.

Институт радиотехники
и электроники
Москва

Поступило в Редакцию
15 мая 1994 г.
