

05;07;11;12

Влияние адсорбционных комплексов на электронный спектр и люминесценцию пористого кремния

© А.А. Лисаченко, А.М. Апрельев

НИИ физики С.-Петербургского государственного университета
E-mail: liana@alisa.samson.spb.su

В окончательной редакции 3 октября 2000 г.

Влияние поверхностных атомных структур на электронный спектр и люминесценцию пористого кремния исследовали методами люминесцентной спектроскопии, УФ фотоэлектронной спектроскопии и ИК Фурье-спектроскопии. Анализ эволюции параметров системы в ходе термовакуумных обработок позволил установить корреляцию спектра и интенсивности фотолюминесценции с электронным спектром и атомной структурой. Термодесорбция адсорбата приводит к атомным перегруппировкам на поверхности, сопровождаемым изменением электронной структуры и, как следствие, люминесцентных характеристик пористого кремния.

Неослабевающий интерес к исследованию механизма люминесценции пористого кремния (ПК) обусловлен широкими перспективами его применения. В формировании люминесценции выделяют 3 активные области: а) объем нанокристаллов, б) поверхность ПК (область интерфейса), в) слой оксида, покрывающего нанокристаллиты. До последнего времени вопрос о соотношении вкладов этих областей, а следовательно, и о механизме явления остается дискуссионным [1–8]. Однако не вызывает сомнения существенный вклад поверхностных структур адсорбата — гидридных, оксигидридных и оксидных групп, молекул и радикалов продуктов разложения травителя, адсорбированных молекул газовой фазы. Термодесорбция адсорбата в вакууме сопровождается необратимым гашением фотолюминесценции (ФЛ) [9] и изменением оптических свойств ПК [10]. Прогрев или УФ засветка в кислороде резко изменяют его макроскопические (термо- и фотоэлектронная работа выхода, поверхностный загиб зон) и микроскопические (спектр поверхностных состояний в прифермиевской области) электрофизические

характеристики [11]. Однако простых корреляций электрофизических и люминесцентных свойств ПК не обнаружено. Это объясняется, в частности, недостаточной охарактеризованностью исследуемой системы, в том числе неопределенностью количества и состава адсорбата.

Целью настоящей работы было исследование влияния адсорбата на фотолюминесценцию ПК и получение с помощью люминесцентной, фотоэлектронной и ИК спектроскопии информации об электронном спектре и атомной структуре центров люминесценции.

Техника эксперимента. Образцы получали травлением кремниевой подложки (поверхность (100), *n*-тип, $100 \Omega \cdot \text{cm}$). Для первой партии (ПК1) использовали травитель вода–этиловый спирт–плавиковая кислота (1:2:1), вторую партию (ПК2) травили в бесспиртовом водном растворе HF (1:1). Образец анодировали в течение 5 min при 30 mA/cm^2 и непрерывном освещении. Затем образец промывали в дистиллированной воде и за несколько секунд устанавливали в камеру спектрометров — люминесцентного, УФ фотоэлектронного или инфракрасного (ИК) Фурье-спектрометра. Сверхвысокий вакуум получали после откачки образца при 200°C . Таким образом снижалась возможность окисления поверхности ПК при прямом контакте с атмосферой.

Для возбуждения люминесценции использовали двойной монохроматор (фон рассеянного излучения не хуже 10^{-4}), а для ее регистрации — светосильный монохроматор МДР-2. Спектры исправляли на приборную функцию. Фотоэлектронные (ФЭ) спектры снимали на оригинальном светосильном (апертурный угол 34° , разрешение $\Delta E \leq 0.1 \text{ eV}$) спектрометре, специализированном для измерений в прифермиевской области спектра. ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре. Измерения выполнены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) при комнатной температуре или при температуре образца, стабилизируемой в диапазоне $80 < T < 450^\circ\text{C}$. Система сбора и обработки информации собрана на базе PC Pentium-II и встраиваемой платы ACL8112.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены спектры люминесценции образцов ПК1 и ПК2. Спектр свечения свежих образцов ПК1 (рис. 1, штрихпунктир) можно представить двумя полосами. Одна имеет максимум на 1.81 eV , полуширину 0.4 eV и общую площадь 860 a.u. ; вторая соответственно 2.27 , 0.34 eV и 65 a.u. При выдержке на атмосфере первая полоса пропадает, а вторая смещается в коротковолновую область. Образцы ПК2 имеют одну полосу люминесценции с максимумом на 1.88 eV и полушириной 0.37 eV .

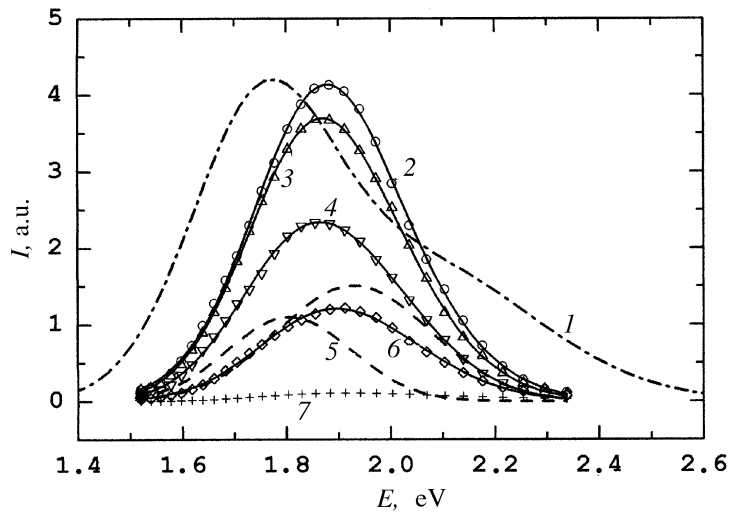


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пористого кремния при возбуждении на $\lambda = 337$ nm (3.66 eV). 1 — экспериментальный спектр образца ПК1; 2 — экспериментальный спектр исходного образца ПК2; экспериментальные спектры образца ПК2 после прогрева при: 3 — 200°C ; 4 — 325°C (штриховой линией 5 показаны соответствующие этому спектру гауссианы разложения); 6 — 395°C ; 7 — 445°C . Сплошной линией показаны результаты аппроксимации каждого спектра образца ПК2 суммой двух гауссианов.

В ФЭ спектрах ПК1 отчетливо проявляются 2 пика с $E = 4.35$ и 4.05 , а также особенности на 3.5 и 0.5 eV (рис. 2, кривая 1). Заполненные состояния тянутся до E_F . Величина термоэлектронной работы выхода φ_T равна 3.7 eV. Заметим, что этот спектр близок к наблюдавшемуся в нашей работе [11]. Интенсивность и форма спектра в соответствии с результатами [11] меняется при обработках в вакууме или кислороде при температурах 200 – 450°C . Однако попытки обнаружить корреляции ФЭ спектров со спектрами люминесценции не завершились успехом. Возможно, это связано с тем, что поверхность ПК1 покрыта углеводородами — продуктами разложения этанола. В этом смысле поверхность ПК2 можно считать лучше охарактеризованной. Действительно, в спектрах ПК2 (рис. 2, кривая 2) обнаруживается лишь особенность на

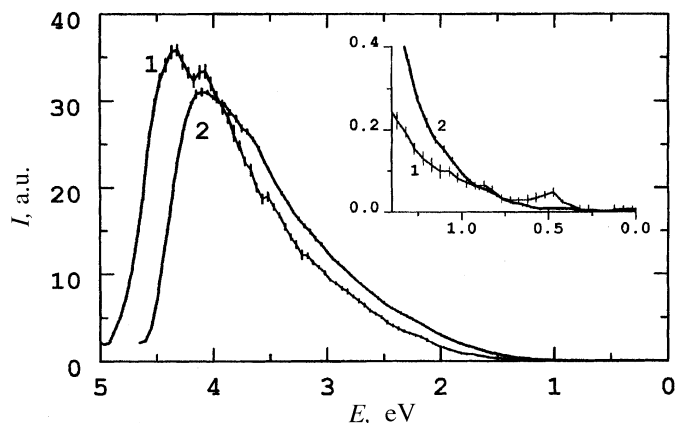


Рис. 2. УФ ($h\nu = 8.43 \text{ eV}$) фотоэлектронные спектры образцов пористого кремния ПК1 (1) и ПК2 (2). Величины энергии связи отсчитываются от уровня Ферми. На вставке — участки спектров 1 и 2 в области энергии связи 0–1.5 eV, представленные в увеличенном масштабе.

$E = 3.6 \text{ eV}$. Заполненные состояния тянутся до E_F , величина φ_T равна 4.0 eV. Проведены параллельные исследования спектров люминесценции и ФЭ спектров при прогреве образца ПК2 в вакууме до температур 200, 325, 395, 445°C. Спектры люминесценции снимали после выдержки образцов при указанных температурах 5 min и последующего остывания до комнатной температуры. Результаты опытов приведены на рис. 1. Обнаружено монотонное падение суммарной интенсивности в 1.1, 1.78, 3.45 и 45 раз. На фоне общего падения выявлено незначительное смещение максимума пика от 1.89 к 1.88 eV после откачки при 200°C и к 1.91 eV после откачки при 395°C. Анализ разностных (по температуре обработки) спектров позволил разложить исходный спектр на две полосы с максимумами при 1.95 и 1.81 eV. До $T < 325^\circ\text{C}$ быстрее падает максимум 1.95 eV, а при $T > 325^\circ\text{C}$ — максимум 1.81 eV. Их неравномерное падение и вызывает смещение общего максимума.

Чтобы обнаружить слабые изменения в ФЭ спектрах, обусловленные десорбцией, использовали следующую процедуру. Образец нагревали *in situ* в СВВ до $T = 325, 395$ и 445°C со скоростью 0.5 grad/s и затем с той же скоростью остужали до указанных температур. При фиксирован-

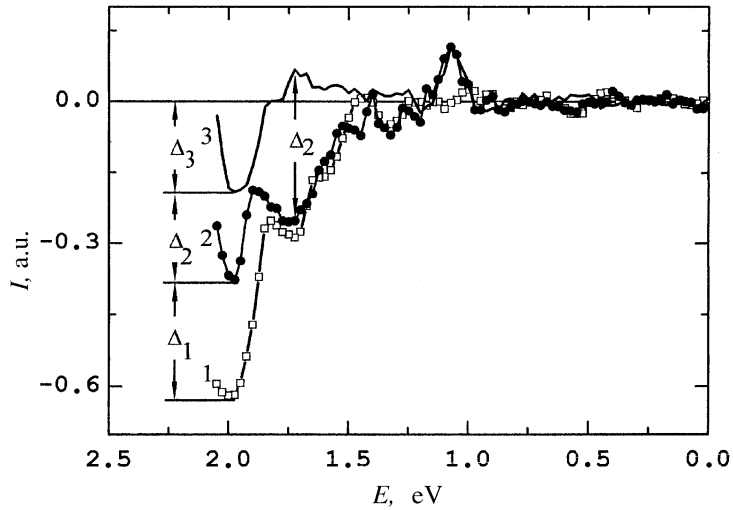


Рис. 3. Разности фотоэлектронных спектров образцов ПК2, снятых при одинаковых температурах в ходе нагрева — $\Phi Э C_{Ti}$ и последующего остывания в СВВ — $\Phi Э C'_{Ti}$: 1 — $\Phi Э C'_{200} - \Phi Э C_{200} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$, 2 — $\Phi Э C'_{325} - \Phi Э C_{325} = \Delta_2 + \Delta_3$, 3 — $\Phi Э C'_{395} - \Phi Э C_{395} = \Delta_3$.

ных значениях температуры снимали ФЭ спектры в ходе нагрева, затем при тех же температурах — при остывании. Для исключения температурной зависимости ФЭ спектров и выделения различий, обусловленных лишь десорбцией, находили разностные спектры: $\Delta_i = \Phi Э C'_{Ti} - \Phi Э C_{Ti}$, где $\Phi Э C_{Ti}$ и $\Phi Э C'_{Ti}$ — ФЭ спектры образца, снятые при температуре T_i в ходе нагрева и остывания.

Таким образом, величина $\Phi Э C'_{200} - \Phi Э C_{200} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$; $\Phi Э C'_{325} - \Phi Э C_{325} = \Delta_2 + \Delta_3$, $\Phi Э C'_{395} - \Phi Э C_{395} = \Delta_3$, где Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 — изменения в спектре, вызванные десорбцией в интервале температур 200–325, 325–395 и 395–445°С.

Результаты для области энергий связи $E < 2.2$ eV представлены на рис. 3. Полное изменение, вызванное десорбцией (кривая 1), состоит из падения интенсивности двух пиков с $E = 2.0$ и 1.75 eV и появления пика 1.0 eV. Пик 2.0 eV падает монотонно в диапазоне 200–445°С. Падение пика 1.75 eV начинается при более высокой температуре, а

при $T > 400^\circ\text{C}$ заметно незначительное превышение его исходного значения. Пик с $E = 1.0\text{eV}$ появляется лишь при $T > 395^\circ\text{C}$. Заметим, что энергии максимумов 2.0 и 1.75 eV в пределах погрешности совпадают с максимумами фотолюминесценции на 1.95 и 1.81 eV.

Для выявления атомарной структуры излучающих центров использована ИК Фурье-спектроскопия. В спектре исходного образца в области $700\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ в поглощении проявляется группа линий в области $800\text{--}1000\text{cm}^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями SiH_n ($n = 1\text{--}3$) и соответствующая этим структурам группа линий в области валентных колебаний $2070\text{--}2170\text{cm}^{-1}$ [12]. В интервале $1000\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом на 1125 и плечом на 1087cm^{-1} валентных колебаний связи Si-O-Si [4,13]. Заметно также слабое поглощение на 2250cm^{-1} , которое связывают с колебаниями водорода в структуре $\text{O}_3\text{Si-H}$ [4]. Отметим, что нами не обнаружено поглощения ни структурами CH_n ($n = 1\text{--}3$) в области $2865\text{--}2975\text{cm}^{-1}$, ни связью C=O (1720cm^{-1}). Такое поглощение наблюдается, если в травитель добавляют этиловый спирт [4].

Проведение измерений спектров фотолюминесценции, ФЭ и ИК спектров на одних и тех же образцах при прогреве в вакууме *in situ* позволило выявить корреляции этих характеристик. Установлено, что при нагревах интенсивность линии 914 и группы линий у 2100cm^{-1} , принадлежащих структурам SiH_n , падают симбатно с интенсивностью фотолюминесценции, а также ФЭ пика 2.0eV . Линии 783 и 1030cm^{-1} не наблюдаются в спектре исходного образца, они появляются при $T > 325^\circ\text{C}$ и меняются антибатно с пиком 1.75eV фотоэлектронного спектра. Пики 783 и 1030cm^{-1} связывают со структурами $\text{O}_3\text{Si-H}$ и Si-O-Si [13]. Пик у 1.0eV по условиям появления соответствует пик 865cm^{-1} , который относят к Si-O структурам [4]. Образование этих структур сопровождается появлением высокой плотности оборванных связей, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации.

Таким образом, исключение этилового спирта из состава травителя приводит к существенному упрощению электронных и люминесцентных характеристик ПК, что связано с отсутствием на поверхности CH_n и CO_n групп.

Совокупность полученных результатов позволяет предложить следующую модель электронных переходов при люминесценции. Кванты света возбуждают электроны с поверхностных уровней, лежащих на

1.75 и 2.0 eV ниже уровня Ферми, или генерируют дырки в объеме с последующей локализацией их на этих уровнях. Высвечивание происходит при рекомбинации электронов с уровня Ферми с дырочными центрами, формируемыми с участием гидридов SiH_n . По мере нагрева в вакууме они разрушаются, что приводит к уменьшению концентрации фотогенерируемых дырок и соответственно к уменьшению рекомбинационной люминесценции. Параллельно идет окисление поверхности с образованием различных $\text{O}_x\text{Si-H}$ и Si-O-Si структур. Образование таких структур сопровождается появлением центров безызлучательной рекомбинации типа разорванных связей (Рв-центры), которым в ФЭ спектрах соответствует пик с $E = 1.0 \text{ eV}$. Оба термоактивированных в вакууме процесса ведут к ослаблению, а при 445°C к практически полному подавлению фотолюминесценции.

Выводы. 1. Люминесценция образцов пористого кремния, свободного от углеродсодержащих загрязнений, состоит из двух полос с $h\nu_{\text{max}} = 1.81$ и 1.95 eV . Она формируется с участием поверхностных атомных структур — гидридов, оксигидридов и оксидов кремния.

2. Поверхностным гидридам соответствуют в электронном спектре уровни, лежащие на 1.75 и 2.0 eV ниже E_f , при фотоионизации которых создаются центры излучательной рекомбинации. Прогрев в вакууме при $200 \leq T \leq 445^\circ\text{C}$ ведет к постепенному замещению гидридов новыми оксигидридными структурами с образованием центров безызлучательной рекомбинации типа разорванных связей, которым соответствует уровень 1.0 eV ниже E_f .

Авторы благодарны Н.П. Петрову, Р.В. Михайлову и П.Ю. Сторожеву за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российской программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 3.3.99) и Министерства общего и проф. образования (КЦФЕ при СПбГУ, проект № 97-0-7.2-65).

Список литературы

- [1] Kanemitsu Y. // Phys. Rep. 1995. V. 263. N 1. P. 1–91.
- [2] Tsubeskov L., Moore K.L., Hall D.G., Fauchet P.M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 12. P. 8361–8364.
- [3] Maly P., Trojanek F., Kudra J. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 11. P. 7929–7936.

- [4] *Fukuda Y., Furuya K., Ishikawa N., Saito T.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 11. P. 5718–5721.
- [5] *Kanemitsu Y., Okamoto Sh.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 4. P. 1696–1699.
- [6] *Gole J.L., Dudel F.P., Grantier D., Dixon D.A.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 4. P. 2137–2153.
- [7] *Bentosela F., Exner P., Zagrebnow V.A.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 1382–1386.
- [8] *Arigane T., Yoshida K., Wadayama T., Hatta A.* // Surf. Sci. 1999. V. 427–428. P. 304–308.
- [9] *Ельцов К.Н., Караванский В.А., Мартынов В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63 (2). С. 106.
- [10] *Kumar R., Kitoh Y., Hara K.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 63 (22). P. 3032–3034.
- [11] *Aprelev A.M., Lisachenko A.A., Laiho R., Pavlov A., Pavlova Y.* // Thin Solid Films. 1997. V. 297. P. 142–144.
- [12] *Niwano M.* // Surf. Sci. 1999. V. 427–428. P. 199–207.
- [13] *Juang W.N., Tong K.Y., Chan P.W.* // Semicond. Sci. Technol. 1997. V. 12. P. 228–233.