

## МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ И ВКЛАД НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ГРАФИТА В ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

*К.Н.Ельцов<sup>1)</sup>, В.А.Караванский, В.В.Мартынов*

*Институт общей физики РАН  
117942 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 декабря 1995 г.

Реализована замена адсорбата в пористом кремнии в условиях сверхвысокого вакуума. По мере термического разложения и десорбции продуктов анодирования кремния в виде гидридов кремния, атомарного и молекулярного водорода происходит сдвиг и гашение линии фотолюминесценции. Адсорбция молекулярного хлора восстанавливает фотолюминесценцию с максимумом полосы 560 нм, идентифицированной нами как излучение наночастиц графита.

PACS 61.46.+w, 78.55.Nx

Изучение свойств пористого кремния привлекает внимание прежде всего благодаря фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра [1–3], представляющей интерес для технических приложений и не нашедшей пока исчерпывающего физического объяснения [4–8]. На основании имеющихся данных вклад в фотолюминесценцию пористого кремния могут давать: 1) излучение нанокристаллитов кремния, сдвинутое в видимую область спектра из-за квантоворазмерных эффектов [1]; 2) излучение адсорбата (силоксаны, гидриды кремния и т.д. [7]), образовавшегося в процессе изготовления пористого кремния или в процессе его деградации; 3) излучение интерфейса кремний/адсорбат [8].

1. Постановка задачи. Как можно было бы отделить эти источники люминесценции друг от друга или, по крайней мере, выделить излучение, связанное с адсорбатом? Используя контролируемые условия сверхвысокого вакуума, можно удалить адсорбат с помощью нагрева образца и при этом определить состав и энергетику слетающих продуктов методом термодесорбционной масс-спектрологии (ТДМС), хорошо развитой для изучения адсорбционно-десорбционных явлений на поверхности твердого тела [9]. В результате удаления адсорбата люминесценция может исчезнуть по следующим причинам: 1) удаление излучающей среды (адсорбата); 2) увеличение вклада поверхностной безызлучательной рекомбинации за счет изменения структуры поверхности (при сохранении структуры объема) и, тем самым, закрывание канала излучения объема нанокристаллитов; 3) изменение структуры излучающей среды (нанокристаллита или интерфейса). При нанесении другого адсорбата может происходить, в частности, "залечивание" поверхности нанокристаллитов. В этом случае, если фотолюминесценция связана с квантоворазмерными эффектами, возможно восстановление исходной люминесценции.

В данной работе предпринята попытка реализации данной идеологии. В качестве активного газа был выбран молекулярный хлор. Выбор был обусловлен тем, что в реакции с поверхностью монокристаллического кремния хлор и водород ведут себя схожим образом, образуя одинаковые поверхностные комплексы  $\text{SiX}_y$  ( $y = 1 \div 3$ ) [10–12].

<sup>1)</sup>e-mail: eltsov@lc.gpi.ru

2. Техника и методика эксперимента. Слои пористого кремния получали анодированием стандартных кремниевых подложек КДБ 0.5, (*p*-тип, ориентация (100), удельное сопротивление 0.5 Ом·см). В качестве электролита использовался раствор 49%HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в соотношении 1:1. Анодирование выполнялось в двухкамерной фторопластовой ячейке в темноте с плотностью тока 30 мА/см<sup>2</sup> в течении 2 мин. Перед постановкой в вакуум образцы высушивались на воздухе. Все измерения осуществлялись в сверхвысоковакуумной камере "Riber LAS-600", оснащенной квадрупольным масс-спектрометром SQMM-17D, оже-спектрометром с анализатором электронов типа "цилиндрическое зеркало" OPC-103 и состыкованной с оптическим спектрометром ДФС-24, что позволяло регистрировать спектры фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) образца, находящегося непосредственно в вакууме [13]. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ПА-120 с длиной волны генерации 488.0 нм (в отдельно оговоренных случаях использовалась линия 514.5 нм) и интенсивностью излучения 100 мВт, сфокусированного на поверхности образца в пятно размером 1.0·0.5 мм. При записи масс-спектров термодесорбции скорость линейного нагрева составляла 0.2 град/с. Для контроля элементного состава поверхности использовалась электронная оже-спектроскопия (ЭОС). Отметим, что результаты оже-анализа поверхности образца мы считаем справедливыми для всего объема пористого кремния, поскольку размер кристаллитов сравним с глубиной анализа, равной (10 ÷ 20) Å для электронов с энергией (70 ÷ 500) эВ. Молекулярный хлор напускался с помощью пьезокерамического натекавателя непосредственно на поверхность образца. Давление хлора в потоке составляло 5 · 10<sup>-7</sup> торр при остаточном давлении в камере 7 · 10<sup>-10</sup> торр. Эксперименты проводились следующим образом. На одной половине образца был проведен полный цикл термодесорбции с целью определения состава летающих соединений и характерных температур их десорбции. На второй половине образца проводились опыты с заменой адсорбата: с помощью нагрева был сделан ряд последовательных отжигов на основании данных ТДМС; затем, после достижения температуры гашения фотолюминесценции, адсорбировался молекулярный хлор.

3. Отжиг. Анализ спектров термодесорбции проводился по 20 ионным фрагментам в диапазоне масс 1 – 196 а.е. Наиболее интенсивными оказались группы ионных фрагментов с  $m/e = 1$ ; 2; 29 ÷ 32; 56 ÷ 60, идентифицированных нами как H, H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> и Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. На рис.1 термодесорбционные спектры для указанных соединений приведены для наиболее характерных ионных фрагментов. Отметим наличие следующих температурных максимумов в спектрах: (140 ÷ 160)°C – Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), H<sup>+</sup> (H); (370 ÷ 380)°C – SiH<sub>4</sub><sup>+</sup> (SiH<sub>4</sub>), H<sup>+</sup> (H); 400°C – Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>); 410°C – H<sub>2</sub><sup>+</sup> (H<sub>2</sub>); 520°C – H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>); (в скобках указаны соединения, соответствующие данным ионам). Спектр выхода молекулярного водорода при термодесорбции неплохо согласуется со спектрами термодесорбции, получаемыми при адсорбции молекулярного водорода или дисилана [11] на поверхности Si(111) и Si(100): имеется только H<sub>2</sub> с максимумами при 400°C и 550°C. Небольшое количество SiH<sub>4</sub> (380°C) дополнительно наблюдается в спектрах ТДМС Si(100) при адсорбции атомарного водорода [12]. Обычно данные спектры для монокристаллического кремния связывают с монослойным покрытием хемосорбированного водорода в виде SiH<sub>y</sub>-соединений ( $y = 1, 2, 3$ ). Атомарный водород в ТДМС не наблюдается при десорбции монослойного покрытия на кремнии. Следовательно, температурные пики в спектрах ТДМС, включающие атомарный водород и низшие силаны, логич-

но связать с разложением многослойного покрытия, созданного при подготовке образца в электрохимической ячейке. По аналогии с парафинами такой состав продуктов могло бы давать разложение высших силанов [14].

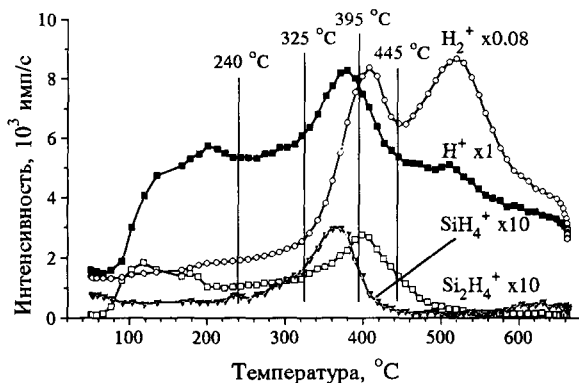


Рис.1. Спектры термодесорбции пористого кремния. Тонкими вертикальными линиями показаны температуры промежуточных отжигов, проведенных на второй половине образца

В оже-спектрах отожженного образца наблюдались только линии кремния в виде чистого кремния ( $L_{2,3}MM, 92 \text{ эВ}$ ) и  $SiO_2$  ( $L_{2,3}MM, 76 \text{ эВ}$ ), углерода ( $KLL, 270 \text{ эВ}$ ) и кислорода ( $KLL, 508 \text{ эВ}$ ) в соотношении 100:25:30:70 с небольшим разбросом по образцу. На повышенное содержание углерода в пористом кремнии указывается в ряде публикаций [15, 16]; источником его, в частности, может служить адсорбция углеродсодержащих молекул из воздуха.

Отжиг второй половины образца происходил также линейно со скоростью 0.2 град/с до температур, указанных на рис.1 тонкими вертикальными линиями, после чего образец остывал естественным путем. Запись спектров ФЛ и КРС проводилась при комнатной температуре. Анализ результатов измерений после промежуточных отжигов позволяет выделить следующие особенности, представленные на рис.2.

$(30 \div 325)^\circ C$ . При прогреве до  $325^\circ C$  заметных изменений в спектрах КРС и ФЛ не происходит, за исключением уменьшения интенсивности линий (кривые 1-3).

$395^\circ C$ . Интенсивность ФЛ падает в 4 раза, максимум полосы смещается с 690 нм в сторону коротких длин волн на 130 нм и составляет 560 нм (рис.2b, кривая 4); в спектре КРС появляется широкий хвост в низкочастотной области с максимумом  $(480 \div 500) \text{ см}^{-1}$ , а линия  $516 \text{ см}^{-1}$  уширяется (рис.2a, кривая 4).

$445^\circ C$ . При прогреве до  $445^\circ C$  люминесценция практически исчезает (рис.2b, кривая 5). В спектре КРС происходит дальнейшее уменьшение интенсивности и уширение линии  $516 \text{ см}^{-1}$ , линия  $480 \text{ см}^{-1}$  сравнивается с ней по интенсивности (рис.2a, кривая 5).

4. Хлорирование. На образец, нагретый до  $445^\circ C$ , была проведена адсорбция  $Cl_2$ . Параметры адсорбции: температура образца  $T = -100^\circ C$ , давление газа  $P = 5 \cdot 10^{-7}$  торр, доза  $D = 100 L$  ( $1L = 10^{-6}$  торр-с). В результате адсорбции хлора произошло восстановление линии фотолюминесценции с максимумом 560 нм (рис.3, кривая 2). Существенных изменений в линиях кремния в спектре КРС не наблюдалось (рис.2a, кривые 5, 6).

В спектре ТДМС хлорированного образца, представленного на рис.4, сохранились в основном молекулы  $H$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ . Сравнение спектров ТДМС исходного образца (рис.1) и хлорированного образца показывает, что пик  $H_2$  с максимумом  $520^\circ C$  остался, но наряду с этим появился сильный бесструктур-

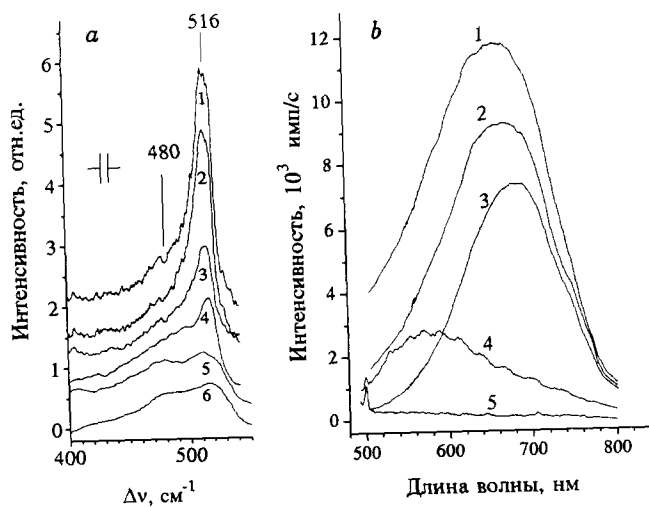


Рис.2. Спектры комбинационно-го рассеяния света (а) и фотолюминесценции (б) пористого кремния, полученные после промежуточных отжига и хлорирования. Температуры отжига указаны для каждой кривой (в °С): 1 - 20, 2 - 240, 3 - 325, 4 - 395, 5 - 445, 6 - КРС для хлорированного образца

ный фон для соединений Н, Н<sub>2</sub> и НСl, возрастающий с ростом температуры. После прогрева хлорированного образца до 670°С ЭОС показала небольшое содержание хлора на поверхности наряду с кремнием, кислородом и углеродом. Содержание кремния, углерода и кислорода по сравнению с нехлорированным образцом осталось практически без изменений.

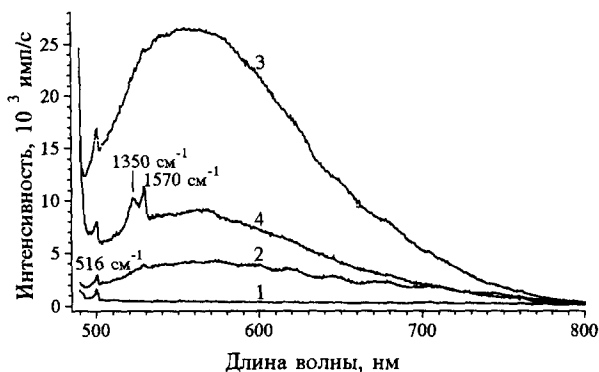


Рис.3. Спектры фотолюминесценции и комбинационно-го рассеяния света, полученные в результате хлорирования пористого кремния и последующих циклов отжиг/хлорирование: 1 - перед хлорированием; 2 - после хлорирования при  $T = -100^{\circ}\text{C}$ ,  $D = 100\text{L}$ ; 3 - после отжига до 445°С; 4 - после многократных циклов отжиг/хлорирование

**5. Циклический отжиг и хлорирование.** После хлорирования образец был отожжен сначала до температуры 445°С, а затем до 670°С, после чего процедура хлорирование/отжиг (670°С) была проведена несколько раз. Отжиг проводился с контролем масс-спектров слетающих продуктов. Из спектров ТДМС (рис.4) следует, что при нагреве хлорированного образца до 445°С слета каких-либо соединений не происходит; тем не менее, в результате прогрева до этой температуры интенсивность люминесценции вырастает примерно в 7 раз (рис.3, кривая 3). При нагреве до 670°С интенсивность люминесценции уменьшалась без существенного изменения формы линии. Повторная ТДМС показала отсутствие слета каких-либо соединений в температурном диапазоне (20 ÷ 670)°С, и изменения интенсивности линии люминесценции были незначительны. Проведение последующих циклов хлорирования/отжиг практически не влияло на интенсивность фотолюминесценции, однако в процессе данной обработки образца проявилась очевидным образом тонкая структура линии

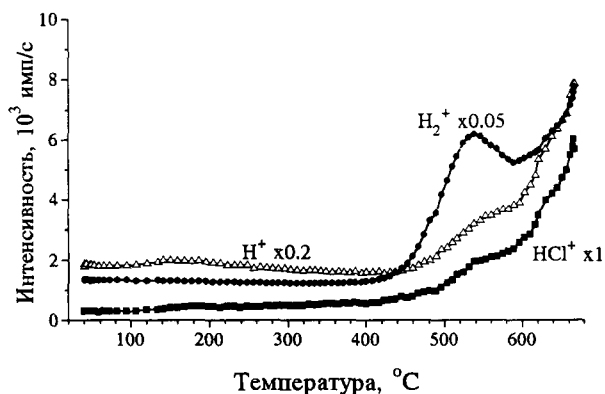


Рис.4. Спектры термодесорбции пористого кремния после хлорирования

люминесценции в области (515 ÷ 530) нм (рис.3, кривая 4), которая показала черты, характерные для КРС – постоянная отстройка (1350 см<sup>-1</sup> и 1570 см<sup>-1</sup>) при возбуждении лазерными линиями 488.0 нм и 514.5 нм. Существенного изменения в линиях КРС кремния (480 см<sup>-1</sup> и 516 см<sup>-1</sup>) не происходило.

6. Идентификация линии 560 нм и линий 1350 см<sup>-1</sup>, 1570 см<sup>-1</sup>. Линия с максимумом 560 нм хорошо совпадает с линией фотолюминесценции, наблюдаемой в некоторых углеродных пленках. Удовлетворительного объяснения природы данной линии пока не существует, однако она характерна именно для пленок, содержащих наночастицы углерода как в виде графита, так и в виде алмаза [17, 18]. Линии 1350 см<sup>-1</sup> и 1570 см<sup>-1</sup>, полученные в нашем образце, подтверждают наличие нанокристаллитов графита, имеющих в углеродных пленках характерные линии рассеяния 1350 см<sup>-1</sup> и 1580 см<sup>-1</sup> [17]. Таким образом, линия ФЛ с максимумом 560 нм может быть отнесена к излучению нанокристаллитов графита, содержащихся в пористом кремнии.

7. Интерпретация результатов. На основании имеющихся структурных данных пористый кремний представляет собой нанокристаллиты кремния [5, 6], окруженные многослойным покрытием продуктов реакции анодирования и адсорбции из окружающей среды. При нагревании исследованного образца до температуры 325 °С происходит разложение указанного покрытия без заметного изменения химического и структурного состояния непосредственно поверхности нанокристаллитов, так как уменьшение интенсивности линий ФЛ и КРС происходит без существенного изменения их формы. Изменение интенсивности можно объяснить как изменением диэлектрической среды, окружающей нанокристаллиты, так и частичным удалением излучающего объекта.

Начиная с  $T \sim (320 \div 330)^\circ\text{C}$ , одновременно с разрушением многослойного покрытия, предположительно состоящего из высших силанов (десорбция  $\text{H}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), происходит десорбция монослоя в виде молекул  $\text{H}_2$  (и, возможно,  $\text{SiH}_4$ ). Исчезновение линии 690 нм в спектре ФЛ при  $T = 395^\circ\text{C}$  можно связать с обнажением поверхности нанокристаллитов кремния и возможной ее реконструкцией. В пользу такого изменения структурного состояния поверхности свидетельствует появление в КР-спектре линии 480 см<sup>-1</sup>, характерной для кремния с отсутствием трансляционной симметрии [17]. При этом отметим, что многослойное покрытие еще полностью не удалено (пики  $\text{H}^+$  и  $\text{Si}_2\text{H}_4^+$  при (380 ÷ 400) °С). Мы полагаем, что при этих температурах (~ 400 °С) одновременно с разложением кремнийсодержащих слоев происходит агломерация углерода с образованием нанокристаллитов графита, которые люминесцируют с максимумом полосы 560 нм. Гашение углеродной люминесценции при

445°С мы также связываем с изменением структуры поверхности графитовых нанокристаллитов либо в результате десорбции водорода, либо в результате каких-то других поверхностных процессов.

Хлорирование образца восстанавливает способность графитовых нанокристаллитов люминесцировать. Восстановление положения и формы линии ФЛ с максимумом 560 нм, а также сама процедура обработки образца (в частности, достаточно невысокая температура отжига) позволяют считать, что необратимых структурных изменений объема кристаллитов не происходит, а меняется только структура поверхности. На основании данных ТДМС мы предполагаем образование на поверхности графита устойчивых соединений в результате реакции хлора и остаточного водорода.

Восстановления линии ФЛ с максимумом 690 нм в результате адсорбции хлора не происходит. Однозначного вывода о природе данной люминесценции сделать нельзя, поскольку воздействие хлора на поверхность кремниевых кристаллитов оказалось неэффективным из-за ее пассивации слоем SiO<sub>2</sub>. Это утверждение однозначным образом подтверждается спектрами ТДМС хлорированного образца, в которых отсутствуют характерные продукты реакции, такие как SiCl<sub>2</sub> или SiCl<sub>4</sub> [10].

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е.Д.Образцовой за помощь в интерпретации спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света, и Ю.Н.Поливанову и Г.Я.Зуевой за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 95-02-04510 и 94-02-05995) и Межотраслевой программы "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 1-042 и 1-058/2).

- 
1. L.T.Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
  2. V.Lehman and N.Gosele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
  3. S.Sawada, N.Hamada, and N.Ookubo, Phys. Rev. B **49**, 5236 (1994).
  4. D.J.Lockwood, Sol. St. Commun. **92**, 101 (1994).
  5. V.Dneprovskii, A.Ejov, N.Gushina et al., Phys. Stat. Sol. **188**, 297 (1995).
  6. I.Berbezies and A.Halimaoni, J.Appl. Phys. **74**, 542 (1993).
  7. M.Stutzman, M.S.Brandt, M.Rosenbauer et al., Phys. Rev. B **47**, 4806 (1993).
  8. F.Koch, V.Petrova-Koch, T.Muschik et al., Mat. Res. Soc. Proc. **238**, 137 (1993).
  9. P.A.Redhead, Vacuum **12**, 203 (1962); F.M.Lord and J.S.Kittelberger, Surf. Sci. **43**, 173 (1974).
  10. L.J.Whitman, S.A.Joyce, J.A.Yarmoff et al., Surf. Sci. **232**, 297 (1990).
  11. R.Imbuhl, J.E.Demuth, S.M.Gates et al., Phys. Rev. B **39**, 5222 (1989).
  12. M.Gates, R.R.Kunz, and C.M.Greenlief, Surf. Sci. **207**, 364 (1989).
  13. K.N.Eltsov, A.N.Klimov, V.V.Martynov et al., Chem. Phys. Lett. **158**, 271 (1989).
  14. *Руководство по неорганическому синтезу*: В 6-ти томах, т.3, пер. с нем./Под ред. Г.Бауэра. М.: Мир, 1985, с. 718. (*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*: in drei Bänden. Herausgegeben von G.Brauer, Zwaiter Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978.)
  15. L.T.Canham, M.R.Houlton, W.Y.Leong et al., J. Appl. Phys. **70**, 422 (1991).
  16. R.Siegele, H.K.Haugen, D.J.Lockwood et al., Sol. St. Commun. **93**, 833 (1995).
  17. E.D.Obraztsova, in *Nanophase Materials*, Eds. G.C.Hadjiapanayis and R.W.Siegel, 1994, Klumer Ac.Publ., p.483.
  18. E.D.Obraztsova, K.G.Korotushenko, S.M.Pimenov et al., Nanostruct. Mat. **6**, 827 (1995).