

Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур

© Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, Э.Ю. Мануковский, С.Ю. Турищев, С.Л. Молодцов*, Д.В. Вялых**, А.Ф. Хохлов***, А.И. Машин***, В.Г. Шенгуров***, С.П. Светлов***, В.Ю. Чалков***

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

* Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik, Technische Universität,
Dresden, Germany

** Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin,
Berlin, Germany

*** Нижегородский государственный университет,
603600 Нижний Новгород, Россия

E-mail: root@ftt.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2003 г.)

С использованием синхротронного излучения впервые получены спектры ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области Si $L_{2,3}$ -краев для наноматериалов в виде пористого кремния и наноструктур с эпитаксиальными слоями кремния, легированными эрбием или содержащими квантовые точки германия. Модель фотолюминесценции пористого кремния на базе полученных данных позволяет объяснить ее появление вследствие зона-зонных переходов между уровнями кристаллической фазы и оксидных фаз, покрывающих нанокристаллы кремния. Напряжения в поверхностных нанослоях кремния, вызванные Ge-квантовыми точками или кластерами с внедренными атомами эрбия, являются причиной появления тонкой структуры спектров вблизи края зоны проводимости и могут приводить к возникновению люминесценции в этих наноструктурах.

1. Введение

Кристаллические и аморфные материалы, содержащие наноразмерные кластеры, привлекают серьезное внимание в силу своих уникальных физических свойств. Эти кластеры характеризуются квазиатомной энергетической структурой валентных электронных состояний, высокой адсорбционной способностью и химической активностью. Однако основные закономерности изменения электронного спектра и других физических свойств при переходе к наноразмерным объектам до сих пор детально не исследованы. Специфические особенности взаимодействия между нанокластерами и материалом окружающей их матрицы, которая используется для пассивации этих кластеров и для стабилизации и свойств во времени, также не изучены.

Цель настоящей работы — получение и исследование спектров квантового выхода электронов вблизи $L_{2,3}$ -края поглощения с помощью синхронного излучения (СИ) в материалах, содержащих наноразмерные образования в пористом кремнии, и в наноструктурах, включающих слои с Ge-квантовыми точками или легированные Er.

Известно, что спектр квантового выхода электронов соответствует спектру ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТРСП или XANES) [1] и отражает распределение локальной парциальной плотности состояний (LP DOS), соответствующей незанятым состояниям в зоне проводимости с точностью до множителя вероятности, равного квадрату матричного элемента перехода электрона с основного уровня на свободные

состояния в зоне проводимости [2]

$$\mu(E) \sim v^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - hv), \quad (1)$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f^* H' \varphi_i dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i на состояния в зоне проводимости с волновой функцией φ_f . H' — оператор возмущения, hv — энергия поглощаемого кванта СИ.

Полученные спектры БТРСП сопоставлялись со спектрами, полученными методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры (УМРЭС) позволяют определить LP DOS занятых состояний в валентной зоне исследуемого материала

$$I(E) \sim v^3 \sum_j |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j - hv), \quad (2)$$

где $M_{ij} = \int \varphi_i^* H' \varphi_j dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_j и собственным значением E_j на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией φ_i . H' — оператор возмущения, hv — энергия излучаемого кванта.

Сопоставление спектров БТРСП и УМРЭС в единой энергетической шкале относительно основного $2p$ -уровня для $L_{2,3}$ -спектров позволяет оценить значение ширины запрещенной зоны по распределению парциальных $s + d$ -состояний.

С использованием СИ было проведено исследование наноматериалов двух типов. К первому типу относились образцы пористого кремния (*por-Si*), полученного

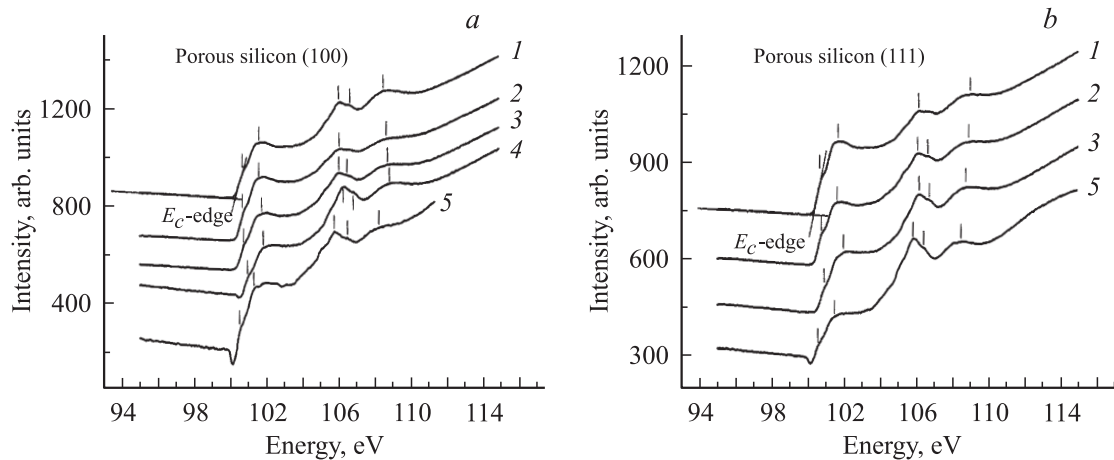


Рис. 1. Si $L_{2,3}$ -спектры БТСРП пористого кремния, полученного на подложках c -Si ориентаций $\langle 100 \rangle$ (a) и $\langle 111 \rangle$ (b), при разных временах травления (E_c — дно зоны проводимости). Время травления, min: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 10 с последующим дотравливанием, в HCl.

электрохимическим травлением монокристаллического кремния двух ориентаций $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Второй тип образцов включал наноструктуры с эпитаксиальными слоями кремния, легированными эрбием или содержащими квантовые точки германия. И те и другие также выращивались на монокристаллических пластинах кремния $\langle 100 \rangle$.

2. Эксперимент

Исследования ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения БТСРП вблизи $L_{2,3}$ -краев кремния были проведены на российско-германском канале синхротрона BESSY II. Рентгенооптическая схема БТСРП измерений включает четыре зеркала с золотым покрытием и четыре решетки, покрытые золотом, с 600 штрихами на миллиметр. Энергетическое разрешение составляло 0.03 eV. Толщина информативного слоя исследуемых образцов, лимитируемая глубиной выхода электронов, не превышала ~ 20 nm.

Пористый кремний был получен стандартным методом электрохимического травления монокристаллических пластин S $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в спиртовом растворе плавиковой кислоты при различных временах травления. Известно, что время травления определяет толщину пористого слоя, а также средний размер пор в нем [3]. Так, например, для исследованных образцов при времени травления 10 min и плотности тока 15 mA/cm^2 средний размер пор составляет $\sim 2-3$ nm. Более того, при последующей обработке (дотравливании) пористого кремния в соляной кислоте его свойства стабилизируются, и интенсивность фотолюминесценции в видимой части спектра (1.8–2.2 eV) значительно увеличивается [4].

Рост эпитаксиальных нанослоев Si, легированных эрбием, проводился методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии [5]. Er испарялся с чи-

стой металлической кассеты нагреванием в вакууме $\sim 2.6 \cdot 10^{-6}$ Pa и температуре 450–500°C со скоростью роста $0.5 \mu\text{m/h}$.

Нанослой Si, содержащие квантовые точки Ge, были выращены аналогичным методом в среде GeH_4 на буферном слое кремния толщиной ~ 100 nm. В качестве подложек для наноструктур с квантовыми точками Ge и эпитаксиальными слоями, легированными Er, использовался монокристаллический кремний $\langle 100 \rangle$.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Пористый кремний. Спектры БТСРП пористого кремния вблизи Si $L_{2,3}$ -краев, выращенного на монокристаллических пластинах c -Si $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, пред-

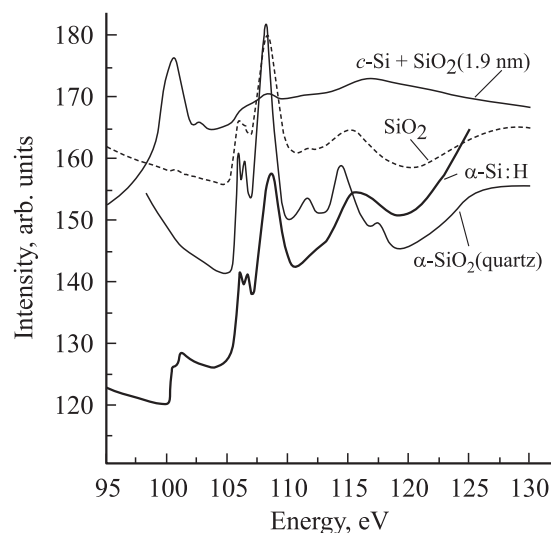


Рис. 2. Si $L_{2,3}$ -края поглощения эталонных образцов: c -Si + SiO_2 , SiO_2 , α - SiO_2 (кварц) [6] и спектр БТСРП α -Si:H с включением нанокристаллов Si.

Таблица 1. Энергетические положения основных особенностей БТСРП и УМРЭС пористого кремния, выращенного на подложках *c*-Si $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$.

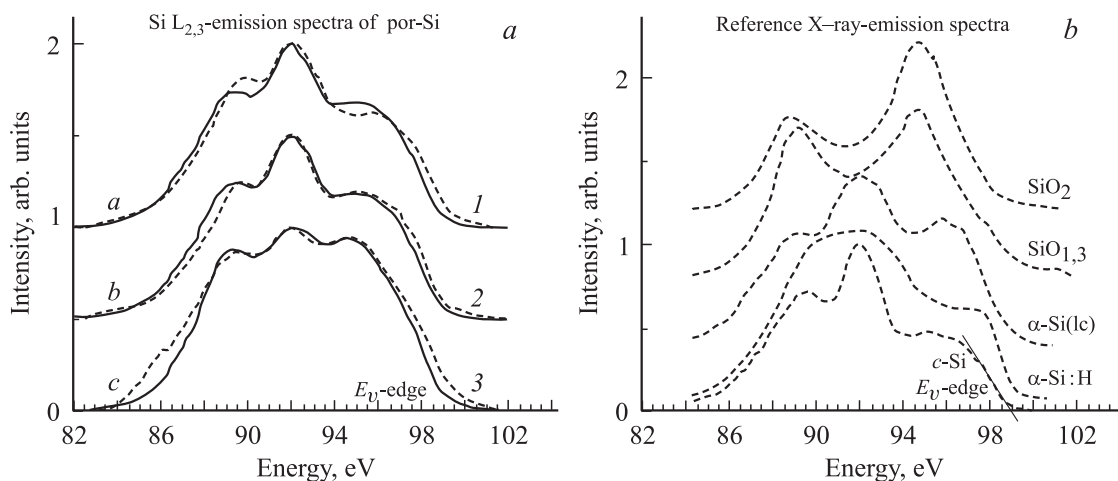
Образец / Подложка	Края, eV		Энергии спектральных особенностей, eV		
	УМРЭС, E_v	БТСРП, E_c			
1 min/ $\langle 111 \rangle$	99.2	100.3	101.7	106.2; 106.8	109
3 min/ $\langle 111 \rangle$	99.5	100.4	101.7	106.1; 106.7	108.9
5 min/ $\langle 111 \rangle$	—	100.4	102.0	106.2; 106.8	108.8
10 min, дотравливание в HCl/ $\langle 111 \rangle$	99.9	100.3	101.8	105.8; 106.4	108.4
1 min/ $\langle 100 \rangle$	—	100.2	101.7	106.1; 106.5	108.9
3 min/ $\langle 100 \rangle$	—	100.3	101.9	106.2; 106.6	108.8
5 min/ $\langle 100 \rangle$	—	100.3	102.0	106.1; 106.7	108.7
10 min/ $\langle 100 \rangle$	—	100.5	102.3	106.3; 106.9	109.2
10 min, дотравливание в HCl/ $\langle 100 \rangle$	—	100.1	102.0	105.8; 106.5	108.5
<i>a</i> -Si:H (включения нанокристаллического Si)	99.2	100.2	101.2	106.2; 106.7	108.6
SiO ₂	98.5	105.3	—	106.2/106.6	108.7
α -SiO ₂	98.5	105.4	—	106.1/106.4	108.2

Таблица 2. Фазовый состав пористого кремния, выращенного на подложке *c*-Si $\langle 111 \rangle$

Время травления подложки <i>c</i> -Si при получении <i>por</i> -Si, min	Глубина анализа данных УМРЭС, nm	Фазовый состав образцов пористого кремния, %				
		<i>c</i> -Si	<i>a</i> -Si:H	<i>a</i> -Si(lc)	SiO _{1,3}	SiO ₂
1	10	42.8	6.0	36.8	2.9	11.5
2	10	21.1	40.4	38.0	0.5	0.0
10	18	11.0	15.8	29.0	16.0	22.8

ставлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 2 приведены Si $L_{2,3}$ -спектр БТСРП аморфного гидрогенизированного кремния *a*-Si:H, полученный нами на СИ, а также абсорбционные Si $L_{2,3}$ -края некоторых оксидов кремния: *c*-Si+SiO₂, кварца α -SiO₂ и термического SiO₂ [6]. Энергии характеристических особенностей спектров БТСРП относительно основного $2p_{1/2,3/2}$ -уровня кремния представлены в табл. 1.

Полученные результаты (рис. 1, табл. 1) показывают, что энергетические особенности спектров БТСРП *por*-Si, выращенного на монокристаллах кремния двух различных ориентаций $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, практически не отличаются. Из сравнения этих спектров с эталонными (рис. 2) следует, что поверхностные слои *por*-Si содержат три основные фазы: аморфный кремний, оксид кремния [6] и кристаллический кремний [6].

**Рис. 3.** *a* — Si $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные спектры пористого кремния, полученного при разных временах травления (*1* — 1, *2* — 2, *3* — 10 min). Штриховая линия — экспериментальные спектры, сплошная линия — модельные спектры. *b* — Si $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные спектры эталонных образцов, используемые при моделировании.

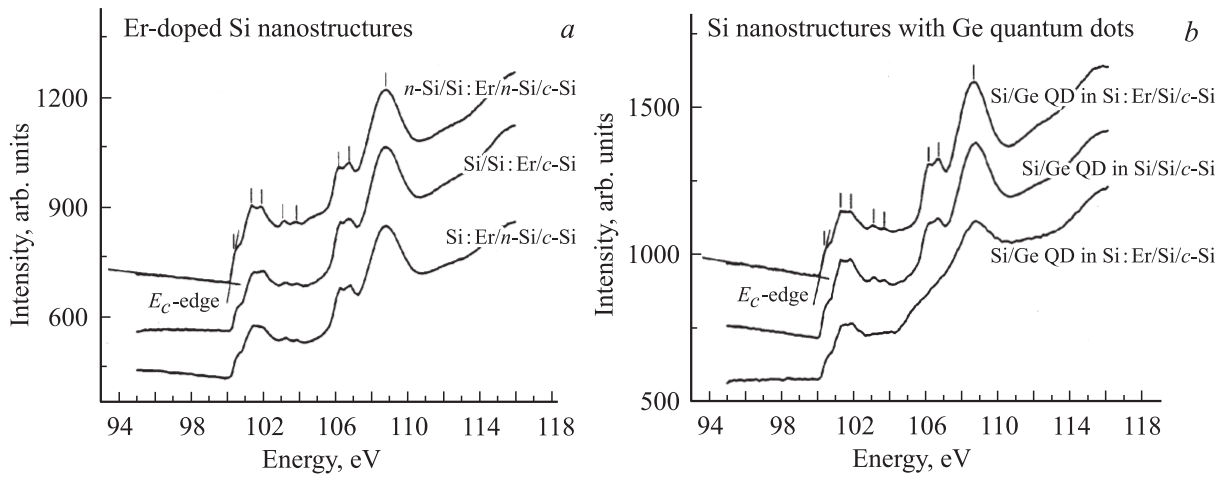


Рис. 4. Si L_{2,3}-спектры БТСП-наноструктур с эпитаксиальными слоями кремния, легированными эрбием (а), и Si L_{2,3}-спектры БТСП-наноструктур Si с квантовыми точками Ge (б).

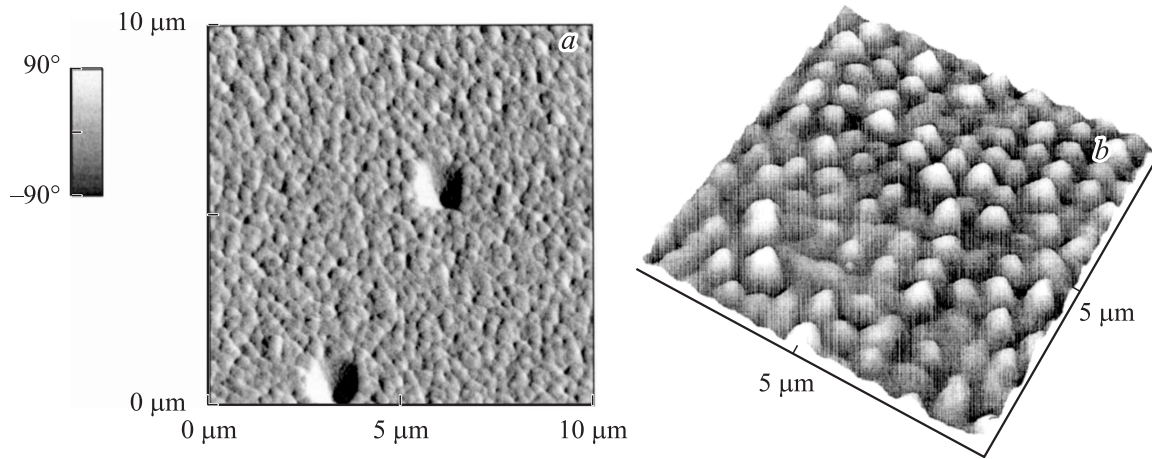


Рис. 5. Морфология поверхности наноструктур со слоями кремния, легированными Er (а) и содержащими квантовые точки Ge (б), по данным атомно-силовой микроскопии.

Однако после дотравливания пористого кремния в растворе HCl происходит заметная реконструкция спектров БТСП (рис. 1). Наклон спектров становится более крутым, а тонкая структура спектров в области энергий, соответствующей оксидной фазе, становится более выраженной. Этот эффект проявляется наиболее заметно в образце, полученном на подложке (100), и

заключается в увеличении относительной интенсивности края поглощения кремния. В этом проявляется различный тип химической активности атомов кремния, оказавшихся в неэквивалентных позициях в поверхностном слое *por*-Si, в зависимости от ориентации кристаллической подложки, подвергнутой электрохимическому травлению [7].

Таблица 3. Энергетические положения основных особенностей БТСП спектров многослойных кремниевых наноструктур, легированных Er, и наноструктур с квантовыми точками (QD) Ge

Образец	Края БТСП E_c , eV	Энергии спектральных особенностей БТСП, eV			
<i>n</i> -Si/Si:Er/ <i>n</i> -Si/ <i>c</i> -Si	100.2	101.4; 101.9	103.0; 103.8	106.2; 106.7	108.8
Si/Si:Er/ <i>c</i> -Si	100.2	101.4; 101.9	103.2; 103.8	106.3; 106.8	108.8
Si:Er/ <i>n</i> -Si/ <i>c</i> -Si	100.2	101.6	103.2; 103.8	106.2; 106.8	108.8
Si/Ge QD in Si:Er/Si/ <i>c</i> -Si	100.1	101.3; 101.8	103; 103.7	106.2; 106.6	108.7
Si/Ge QD in Si/Si/ <i>c</i> -Si	100.1	101.3; 101.8	103; 103.7	106.2; 106.7	108.8
Si/Ge QD in Si:Er/Si/ <i>c</i> -Si	100.2	101.3; 101.9	—	—	108.8

Ранее нами был разработан метод определения фазового состава поверхностных слоев *por-Si* путем разложения экспериментальных ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров Si $L_{2,3}$ на эталонные и сопоставления модельных спектров с экспериментальными [8]. На рис. 3 представлены УМРЭС Si $L_{2,3}$ для образцов пористого кремния (а) вместе с эталонными спектрами (б). Результаты определения фазового состава по методике [8] представлены в табл. 2. В качестве эталонных Si $L_{2,3}$ -спектров при моделировании использовались спектры следующих фаз: кристаллического кремния *c-Si*, аморфного гидрогенизированного кремния *a-Si:H*, низкокоординированного кремния *a-Si(1c)* (эта фаза с координационным числом $\sim 2.5-3$ наблюдалась нами в аморфных пленках Si [9]) и двух типов оксида кремния-субоксида SiO_{1.3} и двуокиси кремния SiO₂. Отметим, что приведенные фазы отбирались на основе компьютерного моделирования и с учетом данных других методов исследования пористого кремния [8].

Согласно данным УМРЭС, в пористом слое обнаруживаются следующие фазы: *a-Si:H*, SiO₂, *c-Si*, а также низкокоординированный кремний Si(*1c*) и фаза субоксида кремния SiO_{1.3}. Таким образом, кроме фаз *c-Si*, *a-Si:H* и SiO₂, метод УМРЭС обнаруживает две дополнительные фазы в отличие от метода БТСРП: низкокоординированного кремния и субоксида SiO_{1.3}.

Из результатов сопоставления данных БТСРП-спектров и УМРЭС, следует, что пористый кремний представляет собой многофазную систему, содержащую нанокристаллические образования кремния, покрытые аморфными и оксидными фазами. При лазерном возбуждении видимой фотолюминесценции электроны могут переходить из состояний вблизи потолка валентной зоны оксидных фаз (98.5 eV) в состояния зоны проводимости кремния (101–102 eV), что приводит к появлению широкой полосы люминесценции в области 1.8–2.4 eV [10]. Данные по характеристическим особенностям БТСРП-спектров и УМРЭС для кремния и его оксидов, представленные в табл. 1, показывают, что существует набор энергетических уровней для электронных переходов между этими фазами, удовлетворяющий области видимой фотолюминесценции пористого кремния.

3.2. Наноструктуры на основе кремния. БТСРП спектры в области Si $L_{2,3}$ -краев поглощения для многослойных наноструктур, выращенных на монокристаллических пластинах *c-Si* (100), представлены на рис. 4. С помощью СИ исследовались многослойные наноструктуры двух серий. Первая серия образцов содержала эпитаксиальные слои кремния, легированные эрбием, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии [5]. Второй тип наноструктур включал слои с квантовыми точками германия, полученные методом сублимационной эпитаксии в среде GeH₄. Все исследуемые структуры с квантовыми точками были закрыты тонкой кремниевой пленкой толщиной ~ 50 nm.

Как показывают результаты, приведенные на рис. 4 и в табл. 3, спектры всех наноструктур со слоями, содержащими квантовые точки, а также легированными эрбием, характеризуются специфической тонкой структурой при энергиях 101–104 eV. Такая тонкая структура вблизи главного $L_{2,3}$ -края поглощения получена впервые. Соответствующие энергетические уровни в зоне проводимости могут принимать участие в спектре люминесценции. Здесь наиболее интересен тот факт, что спектры образцов с квантовыми точками очень схожи со спектрами наноструктур, включающих слои, легированный Er. При этом следует помнить, что поверхность наноструктур обеих серий закрыта тонким защитным эпитаксиальным слоем кремния ~ 50 nm, а глубина анализируемого слоя ~ 20 nm. Это означает, что напряжения, возникающие на границах Ge-квантовых точек или нанокластеров с Er, распространяются через весь закрывающий слой, если он достаточно тонок (< 50 nm). Если многослойная наноструктура с квантовыми точками Ge закрыта наиболее толстым слоем Si (около 100 nm), она имеет наименее выраженную тонкую структуру (нижняя кривая на рис. 4, б).

Результаты исследования морфологии образцов с квантовыми точками и слоями, легированными эрбием, полученные методом атомно-силовой спектроскопии представлены на рис. 5.

Следует также отметить, что образцы всех кремниевых наноструктур были более или менее окислены, о чем свидетельствуют пики спектров БТСРП в области энергий 106.2–108.8 eV, характерные для оксидов кремния (ср. рис. 2 и 3).

4. Заключение

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты.

Данные БТСРП и УМРЭС, использованные для определения фазового состава поверхностных слоев и энергетической структуры пористого кремния, показывают, что *por-Si* включает в себя нанокристаллические образования кремния, покрытые аморфным кремнием и оксидами.

Модель фотолюминесценции пористого кремния на базе полученных данных позволяет объяснить появление видимого свечения *por-Si* вследствие электронных переходов между уровнями оксидных фаз и кристаллической фазы. Набор энергетических уровней, определенный по спектрам БТСРП и УМРЭС соответствующих фаз, допускает существование оптических переходов в области 1.8–2.4 eV, характеризующих фотолюминесценцию в пористом кремнии.

Тонкая структура спектров БТСРП в области $L_{2,3}$ -спектров кремния в наноструктурах, содержащих слои с Ge-квантовыми точками и легированных эрбием, получена впервые. Получение такой тонкой структуры в области 102–103 eV ($E = E_c + 1-2$ eV) обусловлено

наличием напряжений в поверхностных нанослоях кремния, вызванных Ge-квантовыми точками или кластерами с внедренными атомами эрбия. Соответствующие энергетические уровни в зоне проводимости могут вносить вклад в фотолюминесценцию кремниевых наноструктур.

Авторы работы выражают благодарность администрации Берлинского синхротронного общества за предоставленную возможность проведения исследований на канале российско-германской лаборатории синхротрона BESSY II.

Список литературы

- [1] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. (1971).
- [2] А.С. Виноградов, Е.О. Филатова, Т.М. Зимкина. Письма в ЖЭТФ **15**, 1, 84 (1989).
- [3] R.V. Yung, S. Shin, D.L. Kwong, J. Electrochem. Soc. **140**, 10, 3046 (1993).
- [4] S.M. Prokes, W.E. Carlos, Lenward Seals, James L. Gole. Phys. Rev. **62**, 3, 1878 (2000).
- [5] П.С. Светлов, В.Ю. Чалков, В.Г. Шенгуров. ПТЭ **4**, 141 (2000).
- [6] Е.О. Филатова. Докт. дисс. Санкт-Петербургский госуниверситет (2000).
- [7] James L. Gole, Julie A. De Vincentis, Lenward Seals, Peter T. Lillehei, S.M. Prokes, David A. Dixon. Phys. Rev. **61**, 8, 5615 (2000).
- [8] V.M. Kashkarov, E.Yu. Manukovskii, A.V. Schukarev, E.P. Domashevskaya, V.A. Terekhov. J. of Electron. Spectr. Rel. Phen. **114-116**, 895 (2001).
- [9] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, Н.И. Машин. ФТП **35**, 8, 995 (2001).
- [10] Canham L.T. Appl. Phys. Lett. **57**, 10, 1046 (1990).