

用高分辨电子能量损失谱和紫外光电子谱研究多孔硅的电子结构*

郝平海 侯晓远 丁训民 贺仲卿 蔡卫中 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘要 本文首次使用分辨电子能量损失谱(HREELS)和紫外光电子能谱(UPS)研究新腐蚀的多孔硅样品(PS)的电子结构. 实验结果发现, 从 HREELS 谱中能量损失阈值测得的多孔硅的能隙最可几值移到 2.9 eV 左右, 与文献报道的光激发谱(PLE)的结果相近. UPS 结果发现多孔硅费米能级到价带顶的距离不同于单晶硅, 结合 HREELS 和 UPS 结果可以初步得出多孔硅与硅界面的能带排列.

PACC: 8265, 7960, 7125R

1 引言

自从 Canham^[1]发现多孔硅在室温下可以发射可见光以来, 人们对多孔硅的发光性质进行了大量研究, 但对于其发光机理仍然存在着争论. 德国科学家 Koch 等^[2]第一次将电子空穴对的激发和复合发光作为两个独立的过程来处理, 理论解释与实验结果比较相符, 从而为正确理解多孔硅发光过程提供了新的思路. 大量的实验工作集中在研究多孔硅的发光过程, 而对多孔硅的激发过程只有 Wang^[3]和 Kanemitsu^[4]等曾分别用光激发谱(PLE)加以研究, 激发过程对应的是带间跃迁, 如何测定多孔硅的能隙自然是人们所关心的问题.

高分辨电子能量损失谱(HREELS)是用具有高度单色的低能电子作为入射粒子束, 来测量经晶体表面散射后的电子能谱, 常被用来测量表面光学声子和吸附物与衬底成键的振动模式. Lüth^[5]在研究 InSb 过程中发现, 用 HREELS 可很好地确定 InSb 的禁带宽度. 丁训民等^[6]曾用 HREELS 来测定清洁 GaAs 和 GaP 以及它们与 III 族、V 族元素的界面反应产物, 发现损失能量起始值和禁带宽度有非常好的对应关系. 本文应用这一方法来探测多孔硅, 证明从 HREELS 的阈值能量中来获得多孔硅样品能隙的方法是可行的.

* 国家自然科学基金项目

郝平海 男, 1968 年出, 硕士, 现在在美国 Texas, A&M Univ. 电子工程系

张甫龙 男, 1968 年生, 助教, 主要从事凝聚态表面物理专业方面工作

1993 年 5 月 6 日收到初稿, 1993 年 8 月 16 日收到修改稿

多孔硅具有比单晶硅大得多的能隙,在衬底硅与多孔硅之间形成了一个异质结,它们之间的能带排列对于决定多孔硅的许多特性,特别是电致发光机理是极其重要的.迄今为止,实验上还没有给予多孔硅/硅界面的能带排列以明确的结果.本文利用紫外光电子谱(UPS)测量多孔硅和单晶硅的费米能级到价带顶的能量差.结合 HREELS 值给出了多孔硅和硅衬底界面处的能带排列.

2 实验方法

电子能谱测量是在一台英国 VG 公司生产的 ADES-400 型电子能谱仪上进行的.系统配有 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、高分辨率电子能量损失谱(HREELS)及氩离子刻蚀装置. XPS 测量用 Al 的 $K\alpha$ 线,入射光子能量为 1486.6 eV. UPS 的光源采用 He 紫外共振灯,使用 HeI 谱线(21.2 eV)测量其价带顶和二次电子截止边位置.激发的光电子及 HREELS 的散射电子用一个 150° 扇型能量分析器接收.

样品制备采用常规的电化学腐蚀的方法.样品为硼掺杂 $18-23 \Omega \cdot \text{cm}$ (100)晶向的单晶硅片,腐蚀液为氢氟酸和无水乙醇按 1:1 的比例配制而成,电流密度为 10 mA/cm^2 ,时间为 2—5 分钟.腐蚀好的样品在紫外灯的激发下可观察到均匀红色光.为减少空气的影响,腐蚀好的多孔硅样品立刻放入无水乙醇中,并以最快速度送入真空腔体进行测量.

3 结果分析及讨论

在用 HREELS 和 UPS 研究多孔硅样品之前,我们先用 XPS 测量多孔硅样品的成份.根据电子逃逸深度和多孔度估算, XPS 研究深度为 100 埃左右.测量结果表明腐蚀制得的多孔硅样品主要成分是硅,并含有少量的氧、碳以及微量的氟,氟的含量约为碳、氧含量的十分之一.

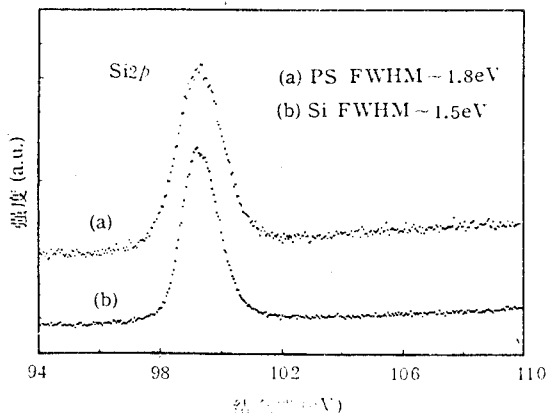


图1 多孔硅(a)和单晶硅(b)的 $\text{Si}2p$ 芯能级谱
多孔硅信号半宽 1.8 eV, 单晶硅信号半宽 1.5 eV

图 1(a) 是多孔硅 $\text{Si}2p$ 的 XPS 谱, 结合能的中心位置为 99.3 eV, 信号半宽约为 1.8 eV. 已观察不到明显的自旋轨道分裂. 在较大结合能处没有 SiO_2 中 Si 所对应的信号, 从而保证了 HREELS 和 UPS 结果反映的是多孔硅材料的性质, 而不是二氧化硅的性质. 为了比较起见, 我们另取一块单晶硅样品, 先用氢氟酸溶液腐蚀掉自然氧化层, 快速送入真空腔体中, 并用 3 kV Ar^+ 刻蚀一小时, 然后 750°C 退火 30

min. 图 1(b) 为其 $\text{Si}2p$ 信号, 图中将单晶硅 $\text{Si}2p$ 信号中心移到与多孔硅同样的位置. 从图 1(b) 中可看出, 其半宽值约为 1.5 eV, 小于多孔硅 $\text{Si}2p$ 信号半宽.

在高分辨电子能量损失谱的测量中, 入射电子能量为 20 eV, 入射方向与样品法线成 45 度, 在其反射方向测量散射电子, 相应的分辨率约为 50 meV. 图 2、图 3 分别为经氟刻蚀退火处理的单晶硅样品和多孔硅所对应的能量损失谱. 图 2 中可以看出, 其损失能量起始值约为 1.1 eV, 与单晶硅样品的禁带宽度(间接跃迁)基本对应. 说明 HREELS 可以成功地用来研究单晶硅的禁带宽度. 图 3 为多孔硅样品所对应的能量损失谱, 与单

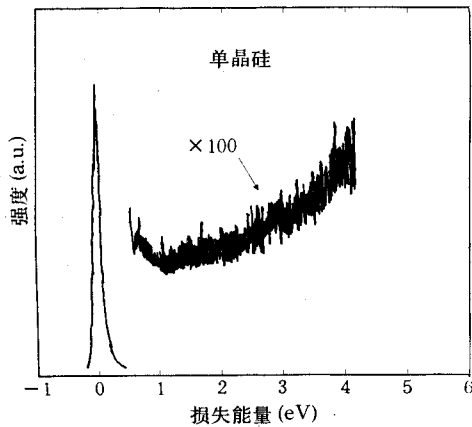


图 2 单晶硅的 HREELS 谱 损失能量阈值为 1.1 eV

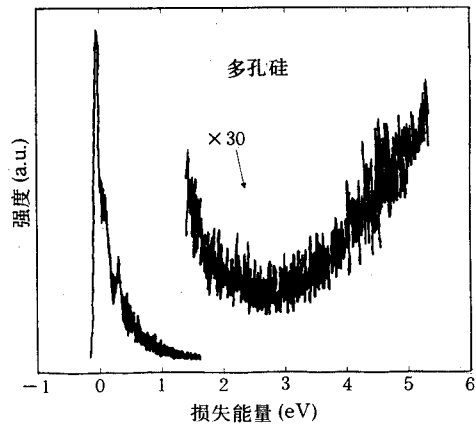


图 3 多孔硅的 HREELS 谱 损失能量阈值为 2.9 eV

晶硅的损失谱不同; (1) 在 1.1 eV 左右没有明显的损失结构, 表明多孔硅材料中电子结构发生了很大变化; (2) 损失能量起始值移到 2.9 eV 左右.

Kanemitsu 等^[4]用光激发谱(PLE)研究多孔硅时发现, 当激发能量为 3 eV 左右, 激发谱显著上升. Wang 等^[3]的 PLE 结果与此相似, 其中一块多孔硅样品, 光致发光中心波长约为 1.8 eV, 而相应的光激发谱中心在 3.1 eV 左右. 他们认为 3.1 eV 左右强吸收可能对应于直接能带间的跃迁.

以上结果与我们 HREELS 结果非常相似. 在此, 我们还必须排除损失谱中 2.9 eV 左右的损失阈值来自表面 Si-H_x 的可能性. 我们将多孔硅样品在真空中 500℃退火 30 min, 以除去表面的氢^[7], 再降到室温进行测量. 图 4 为其损失谱, 可以看出, 其损失结构与图 3 相似, 在误差范围内损失边位置没有变化.

根据上面的 HREELS 和文献报道的 PLE 结果, 考虑到多孔硅中纳米硅粒的直径有一个分布, 我们可以认为, 高分辨电子能量损失谱中 2.9 eV 左右的损失边对应于多孔硅中直接能带间的跃迁最可几值. 经真空中 500℃退火的多孔硅样品已不再具有光致发光

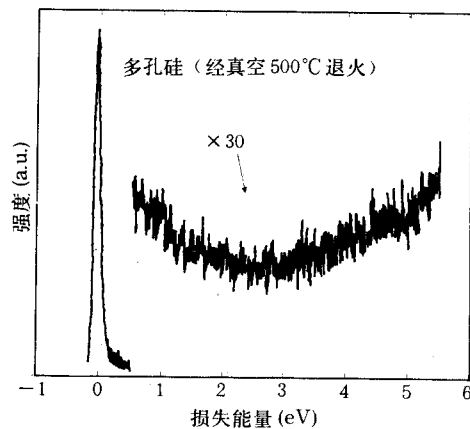


图 4 退火后的多孔硅样品的 HREELS 谱
损失边的位置基本不变

性能,但仍具有损失结构.上述结果非常直观地表明,多孔硅层中电子空穴对的激发和复合是两个独立的过程,激发过程与 Si-Hx、表面悬挂键等发光必备条件关系不大.

图 5(a)(b)是用 UPS 测得的单晶硅和多孔硅价带谱. 图 5(a)中价带顶和费米能级的距离为 0.3 eV, 18—23 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型硅体费米能级相对于价带顶的能量差理论值为 0.24 eV, 在误差范围内符合得很好. 多孔硅样品的价带顶与费米能级距离为 1.6 eV, 远大于单晶硅中两者之差. 用 UPS 测量价带顶相对于费米能级的距离, 要考虑样品表面状态、带电效应等的影响. 本实验中采用较弱的紫外光源. 从图中可以看出多孔硅和单晶硅二次电子截止边位置基本相同, 可以认为在 UPS 测量中没有明显的带电效应. 由于多孔硅表面碳、氧含量也比较少, 沾污影响不大, UPS 结果具有可信性.

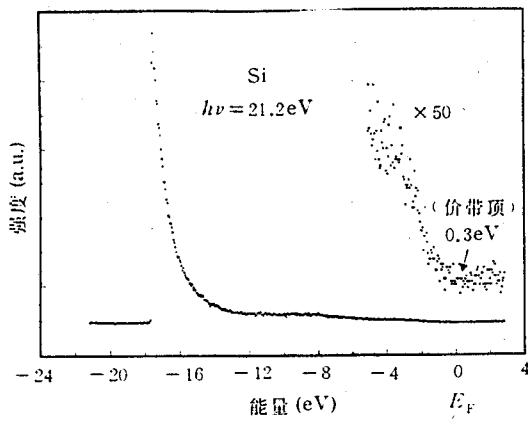


图 5(a) 单晶硅的 UPS 谱

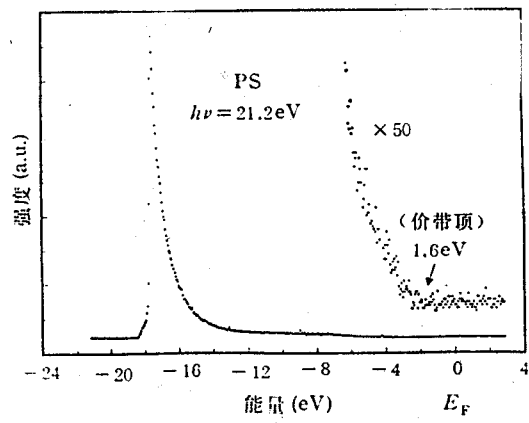


图 5(b) 多孔硅的 UPS 谱

Prokes 等^[8]曾用显微光致发光谱测量 70 μm 厚的多孔硅样品荧光特性的深度分布, 发现样品近表面区域和近界面区域光致发光峰位完全相同. 因此我们认为本实验中所用的较薄的多孔硅样品中, 小硅粒尺寸基本均匀.

多孔硅层与硅衬底具有相同的费米能级, 根据以上 HREELS 及 UPS 的结果, 可以初步给出多孔硅的能带排列, 如图 6 所示. 费米能级接近于能带中央, 与多孔硅层半绝缘性质相符合.

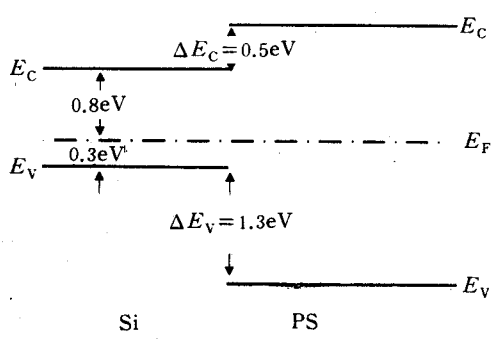


图 6 多孔硅和硅衬底界面处的能带排列

由于多孔硅的能隙随其中硅柱的尺寸而变, 因而图 6 中的价带偏移 E_v 和导带偏移 E_c 值是没有绝对意义的, 但从图 6 中可以得出 $E_v/E_g \sim 0.7$, $E_c/E_g \sim 0.3$, 即多孔硅/硅界面的能带不连续值中 70% 发生在价带, 30% 发生在导带, 这提供给我们对这一界面偏移的大致概念.

Ren 等^[9]曾用经验紧束缚方法计算了表面由氢饱和的小硅粒的能隙随尺寸的变化关系, 发现当小硅粒尺寸为 50 Å 时, 小硅粒的能隙与体硅相近. 尺寸减小, 能隙增大, 其中价带的变化要大于导带的变化, 尺寸减小到 14 Å 时, 能隙展宽到 2.9 eV, 其中价带相对体硅变化了约 1.3 eV, 而导带只变化了约 0.5 eV, 与我们的实验结果定性、定量都非常相符.

4 结论

1. 多孔硅具有与单晶硅不同的 HREELS 谱, 损失阈值从硅的 1.1 eV 移到 2.9 eV 左右, 后者对应于我们所制备的样品直接能隙的最可几值.

2. 用 UPS 测得多孔硅价带顶到费米能级的距离不同于单晶硅. 根据 UPS 和 HREELS 的结果, 可以初步给出多孔硅和硅界面处的能带排列情况. 能带不连续性的 70% 发生在价带处, 30% 发生在导带.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- [2] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, F. Müller, V. Gavrilenko and F. Möller, *Proc. 21st Intern. Conf. on the Phys. Semicond. P1483*, Eds. Ping Jiang and H-zhi Zheng, world Scientific Publishing Co. Singapore (1993).
- [3] Lei Wang, M. T. Wilson, M. S. Goorsky and N. M. Haegel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **256**: 73.
- [4] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, S. Kyushin, K. Higuchi and H. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 2446.
- [5] Hans Lüth, *Surface Sci.*, 1983, **126**: 126.
- [6] X. M. Ding, G. S. Dong, X. K. Lu, H. Y. Xiao, P. Chen and X. Wang, *Appl. Surface Sci.*, 1989, **41/42**: 123.
- [7] M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes and S. M. George *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 1414.
- [8] S. M. Prokes, J. A. Freitas and P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 3295.
- [9] S. Y. Ren and J. D. Dow., *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 6492.

Electronic Structure of Porous Silicon Studied by HREELS and UPS

Hao Pinghai, Hou Xiaoyuan, Ding Xunmin, He Zhongqing
Cai Weizhong and Wang Xun

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 6 May 1993, revised manuscript received 16 August 1993

Abstract High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) are utilized to study the electronic structure of newly etched porous silicon for the first time. The results show that the energy loss threshold corresponding to the probable energy gap of porous silicon shifts to 2.9 eV, consistent with that reported by PLE results. UPS results show that the difference between Fermi level and the valence band maximum in porous silicon is different from that in crystalline silicon. By combining the HREELS and UPS results, the band lineup at the porous silicon/crystalline silicon interface is presented.

PACC: 8265, 7960, 7125R