

По-видимому, наблюдаемое нами уменьшение интенсивности люминесценции в длинноволновой области спектра обусловлено ионизацией дефектов, генетически связанных с поверхностными центрами свечения. В результате этого уменьшается число этих дефектов, способных ионизоваться под действием возбуждающего света $\lambda=366$ нм.

Остается предположить, что находящийся вблизи поверхности активатор не может непосредственно возбуждаться светом, и для возникновения фотолюминесценции необходима фотоионизация генетически связанных с ним структурных дефектов.

Литература

- [1] В. В. Михо, З. Ф. Дмитренко. Опт. и спектр., 40, 405, 1976.
- [2] Ф. И. Вилесов, В. А. Котельников, А. А. Лисаченко. В сб.: Молекулярная фотоника. «Наука», Л., 1970.
- [3] Ю. А. Маркин, Ю. А. Сивов, В. Д. Хоружий. Изв. вузов, физика, № 7, 127, 1974.

Поступило в Редакцию 18 августа 1976 г.

УДК 535.376 : 546.281

СВЕЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ

Ю. А. Пасечник, О. М. Гецко, С. Г. Банцур и О. В. Снитко

Свечение поверхности полупроводников при их анодном окислении наблюдали лишь на кремнии [1-4]. Для объяснения данного явления привлекались модели химии электролюминесценции. Достаточных же экспериментальных доказательств в пользу той или другой модели до настоящего времени не имеется. Сложность поведения системы полупроводник—окисел—электролит (ПОЭ) и слабая интенсивность свечения не позволили в предыдущих работах получить детальный спектр излучения [2-4].

В предлагаемой работе впервые исследовано свечение поверхности карбида кремния при анодном окислении и записаны спектры люминесценции при изменении тока на порядок. Получены убедительные доказательства в пользу электролюминесцентной модели. Изучено анодное окисление (АО) поверхности (0001) образцов SiC 6Н с концентрацией примесей 10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$ в 0,4% KNO $_3$ в этиленгликоле и 10%-м водном растворе KCl. На одну из плоскостей SiC наносились две полоски омических контактов, изолированных от электролита. Свободная поверхность образцов обезжиривалась, промывалась и травилась в 1МНН. Поверхность контакта SiC—электролит проекти-

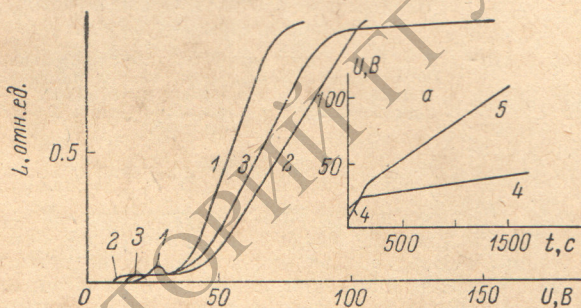


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности излучения от приложенного напряжения к ПОЭ системе в режиме постоянного тока:

1 — $J=0.8$ мА/см 2 , 2 — $J=1$ мА/см 2 , 3 — $J=1.2$ мА/см 2 .
а — изменение напряжения на ПОЭ системе от времени окисления в режиме постоянного тока. 4 — $J=0.8$ мА/см 2 , 5 — $J=1.2$ мА/см 2 .

ровалась на входную щель спектрометра ИСП-51. Метод инфракрасной спектроскопии многократного внутреннего отражения показал, что в процессе анодного окисления на поверхности карбида кремния образуется аморфный слой SiO $_x$ сложной структуры с комплексами от SiO до Si $_2$ O $_5$. Регистрация спектров проведена ФЭУ-79 с учетом его спектральной чувствительности в режиме счета фотонов.

Анодное окисление проводили в режиме постоянного тока (10^{-3} —30) мА. Одновременно с регистрацией спектра записывалась зависимость интегральной люминесценции от напряжения на ячейке с нанесением меток времени на указанную зависимость. Разрешение спектров на длине волны $\lambda=5100$ Å составляло 0,012 эВ.

На рис. 1 представлены зависимости интегральной интенсивности люминесценции $L(U)$ при плотностях тока 0,8, 1 и 1,2 мА/см 2 (кривые 1—3). Кривые $L(U)$ приведены к условной единице для максимальных L . Зависимости $L(U)$ имеют три области: 0—40, 40—80 и свыше 80 В. Начало свечения ПОЭ системы наблюдается с напряжений 4—5 В.

В некоторых случаях наблюдается пик интенсивности излучения при малых U (кривая 1). После выращивания окисла до $d=250-300 \text{ \AA}$ зависимость $L(U)$ имеет линейный вид до $100-200 \text{ В}$ (толщина окисла $d=650 \text{ \AA}$). Далее рост L замедляется, в некоторых случаях уменьшается, чаще всего выходит на постоянное значение (кривая 3).

На рис. 1, а показано изменение напряжения на ячейке от времени окисления. В области напряжений выше 40 В зависимость $U(t)$ имеет линейный вид с наклоном 3 и 0.7 В/мин (кривые 4, 5 на рис. 1, а). Измерения толщины окисла ПОЭ системы свидетельствуют, что при линейном росте напряжения в процессе АО окисел растет равномерно со скоростью $6 \text{ \AA/В}$.

Спектры излучения системы ПОЭ при свечении поверхности SiC показаны на рис. 2. Изменение плотности тока от 1 до 10 мА/см^2 мало влияет на форму спектра (кривые 1—3а), а интенсивность увеличивается на порядок от $2.6 \cdot 10^{-12}$ до $3.2 \cdot 10^{-11} \text{ Вт/мм}^2$ для $\lambda=5160 \text{ \AA}$. Спектры свечения SiC в 10% -м водном растворе KCl по форме совпадают со спектрами в 0.4% -м растворе KNO_3 в этиленгликоле.

Этап анодного окисления заканчивается, как правило, пробоем слоя диэлектрика, что регистрируется как увеличение нестабильности интенсивности свечения и напряжения, а также появлением на поверхности микровспышек. На рис. 2 (кривые 4, 5) показан линейчатый спектр при пробое окисла на 420 В при плотности тока 3 мА/см^2 (кривая 4) и 2.5 мА/см^2 (кривая 5). Интенсивность полосы $\lambda=5160 \text{ \AA}$ $L=1.2 \cdot 10^{-10} \text{ Вт/мм}^2$ (кривая 4).

Гальванолюминесценцию вентиляльных металлов [1] авторы интерпретируют на основе двух альтернативных моделей: а) электролюминесценции окисла, б) хемиллюминесценции при взаимодействии ионов металла с гидроксильными радикалами.

Полученные нами экспериментальные результаты доказывают электролюминесцентную природу свечения поверхности карбида кремния при АО, которая отличается от объемной электролюминесценции SiC. Действительно, в процессе АО в режиме постоянного тока доля ионного тока наиболее значительна в начале окисления, а интенсивность свечения минимальна. Линейное увеличение $L(U)$ во II области (рис. 1) не объяснимо с точки зрения хемиллюминесцентной модели, поскольку напряженность поля в окисле в этой области толщины пленок и доля ионного тока постоянны. Спектр анодного свечения поверхности SiC отличается от аналогичного спектра для кремния [3, 4]. Для окисных пленок с $d=300-2000 \text{ \AA}$ напряженность поля постоянна и порядка $1.3 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. При постоянном токе через ПОЭ систему падение напряжения в области пространственного заряда постоянно. Рост L необъясним с точки зрения объемной электролюминесценции карбида кремния.

Люминесценцию ПОЭ системы можно объяснить наличием излучательных центров на поверхности окисленного карбида кремния и в окисной пленке SiO_2 . Образование сверхтонкой пленки окисла ($d=20-60 \text{ \AA}$) приводит к созданию излучательных центров, что проявляется в сложной форме зависимости $L(U)$ в I области. При этом следует учитывать возможную неоднородность поверхностного потенциала и туннельный механизм прохождения тока для указанных выше толщин. Линейное увеличение интенсивности свечения системы SiC— SiO_2 во II области $L(U)$ свидетельствует об электролюминесценции окисного слоя с линейно увеличивающимся количеством излучательных центров на единицу площади. Форма спектров (кривые 1—3а) указывает на квазипрерывное распределение излучательных центров в запрещенной зоне окисла кремния.

Известны модели пробоя диэлектриков, в которых пробоем предшествует «шнурование» тока и S-образные характеристики проводимости образца. Линейчатый спектр при пробое окисла связан, по-видимому, со свечением «шнура» и превращением анодного окисла в оксинитрид (по данным ИК спектроскопии). Полуширина линий линейчатого спектра на много больше разрешения. Линии 2.23 и 2.40 эВ имеют полуширину 0.05 эВ , остальные $0.03-0.02 \text{ эВ}$. Линии $1.71, 1.89, 2.4, 2.64 \text{ эВ}$ можно связать с излучением углерода, линии 2.22 и 2.4 совпадают с линиями излучения ионизированного кремния, линии $2.57, 2.75, 2.84$ и 3.02 эВ совпадают с линейчатым спектром азота, который является донорной примесью карбида кремния и составной частью иона NO_3^- .

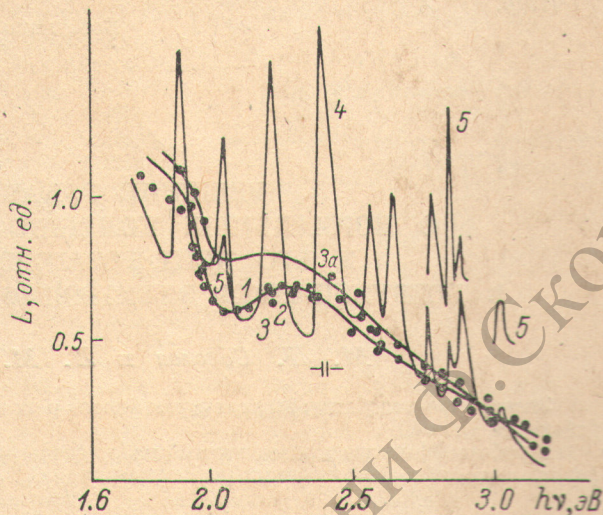


Рис. 2. Спектр гальванолюминесценции поверхности карбида кремния. (кривые 1—3а — допробойный режим).

1 — $J=1.0 \text{ мА/см}^2$, 2 — $J=3.0 \text{ мА/см}^2$, 3 — $J=4 \text{ мА/см}^2$, 3а — $J=10 \text{ мА/см}^2$ (кривые 4, 5 — пробой диэлектрика), 4 — $J=3 \text{ мА/см}^2$, $U=420 \text{ В}$; 5 — выделенные из спектра полосы соответствуют $J=2.5 \text{ мА/см}^2$.

- [1] S. Ikonopisov. *Electrochim. Acta*, 20, 783, 1975.
- [2] W. Waring, A. Benjamini. *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1256, 1964.
- [3] Ю. Е. Гардин, В. М. Калабухов, В. А. Легостаев. *Электронная техника*, сер. 5, вып. 2 (27), 1972.
- [4] П. П. Коноров, П. Я. Васильев, Г. Г. Карева, Д. Д. Прокофьев. *Вопросы электроники твердого тела*, сб. 4, № 370, вып. 17. Изд. ЛГУ, 1974.

Поступило в Редакцию 27 ноября 1976 г.

УДК 539.194.3.01

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯХ ФЕНОЛА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ А

М. Н. Соколов и Л. М. Свердлов

Электронно-колебательным спектрам фенола и их подробному изучению посвящены работы [1, 2].

В работе [2] получен почти полный набор фундаментальных колебательных частот фенола и его дейтерозамещенных (за исключением C_6D_5OD) и сделано их приближенное отнесение.

При проведении настоящих расчетов полагалось, что при возбуждении молекула фенола остается плоской и принадлежит к точечной группе симметрии C_{2v} . Колебания следующим образом распределяются по типам симметрии: $\Gamma = 23A' + 10A''$.

Для проведения расчета были введены естественные колебательные координаты, указанные на рисунке (обозначения приняты в соответствии с монографией [3]).

В качестве неплоской крутильной координаты для группы бралась координата χ_{OH} — выход OH -связи из плоскости кольца.

Геометрические параметры молекулы фенола в возбужденном электронном состоянии А даны в работе [2] и несколько отличаются от геометрии бензола в возбужденном состоянии B_{2u} [4]

$$\begin{aligned} r(C-C) &= 1.445 \text{ \AA}, \quad r(C-H) = 1.072 \text{ \AA}, \\ r(O-H) &= 0.945 \text{ \AA}, \quad r(C-O) = 1.229 \text{ \AA}, \\ \angle CCC &= 120^\circ, \quad \angle CON = 105^\circ. \end{aligned}$$

Расчет частот колебаний молекулы фенола в возбужденном состоянии А проводился по методу АК матриц [5]. Поскольку переход $A' \rightarrow A'$ фенола соответствует электронно-колебательному переходу в бензоле $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ [1], то в ка-

честве нулевого приближения можно использовать коэффициенты влияния бензола в возбужденном электронном состоянии B_{2u} [4].

Для группы CON были использованы силовые постоянные группы CON фенола в основном состоянии [5]. Затем, на основе использования экспериментальных данных [2], определенных из электронно-колебательного спектра фенола, силовые постоянные были уточнены по методу последовательного самосогласования. Вычисленные частоты хорошо согласуются с экспериментальными данными (средняя ошибка не превышает 10 см^{-1} , максимальная равна 36 см^{-1}). Интерпретация частот колебаний проделана на основе расчета форм нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по внутренним координатам. В результате расчетов удалось предвычислить некоторые частоты: в C_6H_5OH — 1262 см^{-1} , у C_6H_5OD — $1476, 1257 \text{ см}^{-1}$, в C_6D_5OH —