

06:07:12

Фотолюминесценция и деградационные свойства карбонизированного пористого кремния

© Б.М. Костишко, Ш.Р. Атажанов, С.Н. Миков

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 10 марта 1998 г.

Представлен новый перспективный метод модификации спектральных характеристик ПК и стабилизации его фотолюминесценции, основанный на высокотемпературной карбонизации. Проведенные исследования показали, что карбонизированные образцы обладают стабильной фотолюминесценцией, причем максимум спектра смещен в высокочастотную — синюю область.

Пористый кремний (ПК), интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) которого в видимой области была открыта Кэнхэмом [1] в 1990 г., обещал стать наиболее перспективным материалом оптоэлектроники последних лет. Но оказалось, что светоизлучающие свойства ПК существенно изменяются со временем нахождения в кислородосодержащей среде (так называемый эффект "старения" [2]) и при различных внешних воздействиях: термическом отжиге [3], облучении лазером [4], электронами [5,6] и др. В связи с этим достаточно важной задачей является стабилизация фотолюминесценции ПК, которая в настоящее время решается в основном при помощи быстрого термического окисления [7] или термовакуумного отжига [8].

Данная работа посвящена исследованию спектральных и деградационных характеристик пористого кремния, модифицированного при помощи быстрой высокотемпературной карбонизации.

Для создания образцов ПК использовались легированные фосфором пластины кремния с ориентацией (100) и удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2.4 \Omega \cdot \text{cm}$ ($N_d = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Пористый кремний формировался по стандартной технологии в процессе электрохимического травления в электролите, состоящем из 48%-ной плавиковой кислоты (HF) и этилового спирта в соотношении 1:1. Время травления составляло 40 min при плотности тока 20 mA/cm^2 . Цвет

свечения исходного ПК был ярко-красным с максимумом спектральной интенсивности в области 1.7 eV.

Свежеприготовленные образцы ПК помещались в реактор, в котором проводилась процедура карбонизации по следующей схеме: низкотемпературная очистка реактора (400°C) в течение 5 min в потоке аргона; пятиминутный отжиг (700°C) в потоке водорода и окончательная карбонизация при температуре $T_C = 100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение $t_C = 2\text{--}4$ min в среде углеродосодержащего газа (CCl_4) и газа-носителя (водорода). В процессе карбонизации часть образца закрывалась маской из легированного бором монокристаллического кремния и, кроме этого, производилось легирование приповерхностного слоя бором в концентрации $C_B \approx 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Описанная процедура применяется при создании буферных слоев в гетероэпитаксиальных структурах 3C-SiC/Si [9]. Цвет фотолюминесценции карбонизированных образцов был бело-голубым.

Количественный анализ состава буферных слоев, выращенных на монокристаллических подложках образцов-свидетелей, проводился при помощи электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на спектрометре 09ИОС-10-005. Послойный Оже-анализ показал, что вблизи поверхности концентрация углерода составляла 15% и плавно уменьшалась до нуля в пределах толщины буферного слоя (100–150 Å). Следов кислорода в образцах замечено не было. Соотношение углерода и кремния в самом карбонизированном ПК не изменялось даже на глубинах более 0.4 μm . Это свидетельствует о том, что квантовые нити кремния в процессе высокотемпературной обработки не разрушились и на них образовался интерфейс, перенасыщенный атомами углерода.

Спектры фотолюминесценции карбонизированных при различной температуре образцов ПК, представленные на рис. 1, были получены при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52. Для возбуждения использовался He-Cd лазер ЛГН-409 с длиной волны 325 nm. Мощность непрерывного лазерного излучения не превышала $P = 5 \text{ mW/cm}^2$, что, по литературным данным [8], исключает термические процессы на поверхности пористого кремния.

Как видно из рисунка, на закрытом маской участке образца, отжигаемого при 100°C в течение 2 min (в дальнейшем — образец 1), кроме ФЛ, характерной для свежеприготовленного образца ПК, присутствовал слабый максимум в области 2.4 eV (кривая 1). Но уже на свободном от маски участке (кривая 2) исходный максимум не проявлялся. Спектр фотолюминесценции существенно изменился — наблюдается два четких

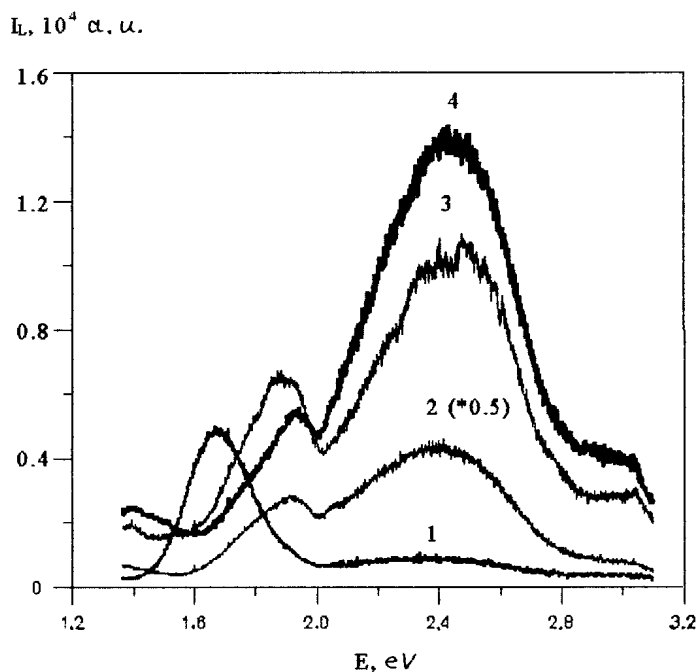


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ПК, карбонизованного при $T_C = 1000^\circ\text{C}$ в течение 2 min — кривые 1 и 2 и при $T_C = 1200^\circ\text{C}$ в течение 4 min — кривые 3 и 4. Спектры 1 и 3 сняты с участков, закрытых при карбонизации маской. Для удобства представления значения кривой 2 уменьшены в два раза.

максимума около 2.4 eV (пик A) и 1.8–1.9 eV (пик B). Карбонизированный при 1200°C в течение 4 min (в дальнейшем — образец 2) ПК имел аналогичные спектры ФЛ, причем отношение интенсивностей высокоэнергетического пика A и низкоэнергетического пика B с увеличением температуры отжига возросло от 1.6 при 1000°C до 2.6 при 1200°C . У буферных слоев, сформированных на монокристаллических подложках при исходных параметрах карбонизации, фотолюминесценция полностью отсутствовала. По нашему мнению, модификация спектров ФЛ карбонизированного пористого кремния объясняется тем, что в процессе высокотемпературного отжига в присутствии CCl_4 перенасыщенный

атомами углерода интерфейс, кроме аморфной, содержит монокристаллическую фазу карбида кремния (SiC). Тогда максимум около 2.4 eV, в соответствии с литературными данными [10], можно идентифицировать как примесный излучательных переход зона проводимости — глубокий акцепторный уровень бора в SiC. Низкоэнергетическая полоса B может объясняться как появлением новых излучательных переходов, так и уменьшением размера монокристаллических областей квантовых нитей кремния за счет роста карбида кремния на внутренней стенке пор. В последнем случае наблюдаемый сдвиг максимума из области 1.7 eV в коротковолновую часть спектра на 0.2 eV, по данным работы [11], означает, что в процессе отжига средние размеры квантовых областей кремния уменьшились с 30 до 20 Å.

Фотостимулированная эволюция ФЛ карбонизированных образцов под действием непрерывного лазерного облучения исследовалась как в красной, так и в сине-зеленой области спектра. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности ФЛ от времени облучения He–Cd лазером ($P = 20 \text{ mW/cm}^2$) в наиболее интересной — коротковолновой области.

Поведение изображенных на рис. 2 кривых, в соответствии с теорией, развиваемой в работах [12–14], описывается фотостимулированным изменением количества центров излучательной аннигиляции экситонов. Их концентрация, в свою очередь, определяется количеством водородных, углеродных и кислородных компонентов, пассивирующих стенки пор. Изменение состава поверхности можно описать системой кинетических уравнений [13,14], решение которой позволяет получить в общем виде уравнение фотостимулированного гашения ФЛ ПК

$$I_L = A_L \left(B_1 + B_2 \exp(-k_1 t) + B_3 \exp(-k_2 t) - \exp(-k_3 t) \right). \quad (1)$$

Здесь k_1 , k_2 — константы скоростей реакций фотодеструкции водородных и углеродных групп, а k_3 — скорость образования кислородосодержащих компонентов; A_L — размерная константа. Величины предэкспоненциальных множителей в (1) зависят от скоростей реакций, общей концентрации мест адсорбции и начальных концентраций атомов, пассивирующих поверхность пор.

Для определения изменения скорости деградации ФЛ ПК после карбонизации экспериментальные данные, изображенные на рис. 2, были аппроксимированы уравнением (1). Результаты компьютерного подбора приведены на рисунке линиями, которые, как видно, достаточно

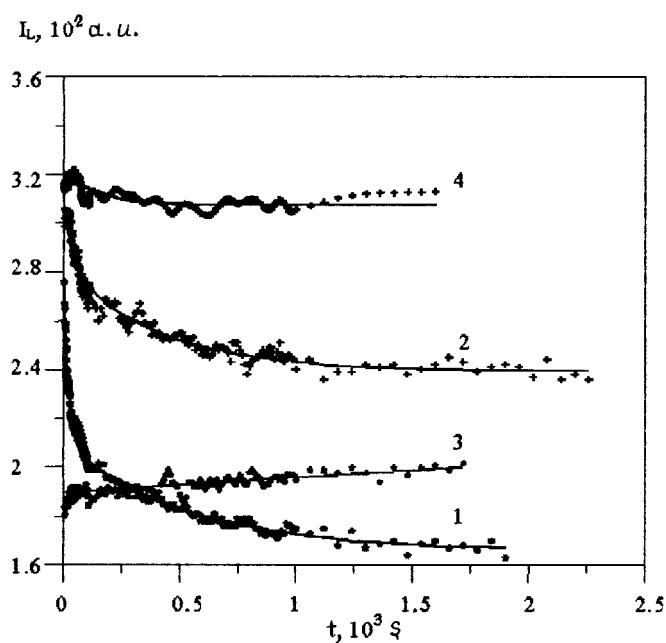


Рис. 2. Зависимости интенсивности сине-зеленой части спектра ФЛ карбонизированного ПК от времени лазерного облучения. Номера линий соответствуют обозначениям, введенным на рис. 1. Точкам соответствуют экспериментальные данные, а линиями изображены результаты расчета по уравнению (1).

хорошо укладываются на экспериментальные точки. Анализ изменения деградиционных свойств карбонизированного ПК показал следующее. В красной области спектра карбонизация образца при 1000°C уменьшила гашение ФЛ и скорости гашения k_1 и k_2 в среднем в 1.5–1.6 раза, а для образца, прошедшего обработку при 1200°C , эти параметры уменьшились в 2.7 и 5 раз соответственно. Фотолюминесценция образца 1 в сине-зеленой области стала еще более стабильной — ее амплитуда уменьшилась всего на 22%, в то время как изменение ФЛ образца 2 под действием лазера практически отсутствовало. Полученные результаты означают образование все более стабильных поверхностных состояний в процессе повышения температуры карбонизации. Интересным является

тот факт, что участок образца 2, находившийся под маской, показывает не гашение, а наоборот, возгорание ФЛ в коротковолновой области. Следовательно, за счет предварительной подготовки там были созданы условия, при которых основную роль начинает играть канал фотостимулированного образования центров свечения, описываемый четвертым членом в уравнении (1).

Таким образом, в представленной работе проведено изучение спектральных и деградационных свойств пористого кремния, подвергнутого быстрой высокотемпературной карбонизации. Исследования показали, что в результате карбонизации спектр фотолюминесценции ПК значительно модифицируется — присутствуют два четких максимума в области 1.9 и 2.4 eV, а низкочастотная полоса вблизи 1.7 eV исчезает. Обнаружено также, что эта обработка существенно уменьшает, по сравнению с исходными образцами, скорость деградации ФЛ пористого кремния под действием непрерывного лазерного облучения. Образцы, подвергшиеся обработке при температуре 1200°C в сине-зеленом диапазоне, имели стабильные светоизлучающие свойства. Результаты работы позволяют говорить о высокотемпературной карбонизации как о перспективном методе модификации спектральных характеристик ФЛ ПК и стабилизации его светоизлучающих свойств.

Работа финансировалась грантами "Конверсия и высокие технологии. 1997–2000" (101–1–2), «Фундаментальные исследования в области высоких технологий» и РФФИ 97–02–16710.

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. V. 57. P. 1046–1048.
- [2] *Grivickas V., Kolenda J., Bernussi A.* et al. // Brazilian Journal of physics. 1994. V. 24. N 1. P. 349–352.
- [3] *Tsai C., Li K.-H., Sarathz J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2814–2816.
- [4] *Chang I.M., Chuo G.S., Chang D.C.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 10. P. 5365–5368.
- [5] *Migazaki S., Shiba K., Sakomoto K.* et al. // Optoelectron.: Devices and Technol. 1992. V. 7. N 1. P. 95–102.
- [6] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 12. С. 1432–1435.
- [7] *Hidenori Mimura, Toshiro Futagi, Takahiro Matsumoto* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 586–589.

- [8] *Кашиаров П.К., Константинова Е.А., Петров С.А.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 6. С. 745–748.
- [9] *Атажанов Ш.Р., Комов А.Н., Чепурнов В.И.* и др. // Тез. докл. Международного семинара "Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе". Новгород: Изд. Новг. ГУ, 1995. С. 25–26.
- [10] *Агекян В.Ф., Лебедев А.А., Лебедев А.А.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 2. С. 251–253.
- [11] *Sanders G.D., Yia-Chung Chang* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 16. P. 9202–9213.
- [12] *Кашиаров П.К., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю.* // ФТП. 1996. Т. 30. В. 8. С. 1479–1490.
- [13] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Емельянова Т.Г.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. С. 68.
- [14] *Костишко Б.М., Гончар Л.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66.