

Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния

© О.М. Сресели[†], Д.Н. Горячев, В.Ю. Осипов, Л.В. Беляков,
С.П. Вуль, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 ноября 2001 г. Принята к печати 22 ноября 2001 г.)

Исследовались слои пористого кремния с внедренными углеродсодержащими веществами (фуллерены, ультрадисперсный алмаз, углеводы). Обнаружено, что высокотемпературный отжиг таких слоев в атмосфере водорода приводит к сильной трансформации спектров фотолюминесценции. Предполагается, что это является результатом образования кристаллитов карбида кремния кубической модификации и квантово-размерного эффекта в них.

1. Введение

В настоящее время интенсивно исследуются нанокристаллические полупроводниковые материалы, с тем чтобы использовать их уникальные свойства в новых оптических и оптоэлектронных приборах. Самый яркий пример подобных материалов — пористый кремний (*por-Si*), обладающий видимой фотолюминесценцией (ФЛ), не характерной для кристаллического кремния [1–3]. Однако исследования других нанокристаллических материалов в значительной степени сдерживаются отсутствием достаточно разработанных методов их приготовления. Одним из путей преодоления этого препятствия является внедрение различных веществ, в частности углерода, в матрицу *por-Si*. Последующая термическая обработка такой композиции приводит к образованию кристаллитов карбида кремния SiC [4,5]. Карбид кремния — широкозонный материал, обладающий голубой ФЛ и рядом перспективных для приборостроения свойств — химической инертностью, высокой радиационной стойкостью, температурной стабильностью. Известен пористый SiC, получаемый путем травления монокристаллического SiC; его ФЛ значительно интенсивнее ФЛ объемного SiC [6,7].

Разработаны различные методы внедрения углерода в *por-Si*: осаждение на *por-Si* алмазоподобных пленок методом химического разложения углеродсодержащих паров (метод CVD) [8,9], осаждение углерода из плазмы высокочастотного разряда при комнатных температурах [10], внедрение в *por-Si* ультрадисперсного алмаза [11] или фуллеренов [12], пиролиз введенных в *por-Si* полимеров [13].

Не все перечисленные методы обеспечивают глубокое внедрение углерода в структуру *por-Si*, особенно если последний имеет поры преимущественно нанометрового размера. Так, метод CVD приводит к осаждению углерода главным образом на поверхности пористого слоя [14]. К такому же результату приводит пропитывание слоя *por-Si* поливиниловым спиртом с последующим его термическим разложением [13].

В настоящей работе исследовано взаимодействие различных углеродсодержащих веществ с пористым кремнием и показана возможность получения кристаллитов SiC в матрице из частично окисированного пористого кремния.

2. Эксперимент

2.1. Приготовление образцов пористого кремния

В экспериментах использовались два типа *por-Si* — мезопористый (характерный поперечный размер кристаллитов 10–100 нм), не обладающий ФЛ в видимой области спектра, и нанопористый (кристаллиты размером порядка единиц нанометров) с максимумом ФЛ в красно-оранжевой области спектра. Слои *por-Si* на кремниевых подложках получались путем электролитического травления монокристаллического кремния в смеси 50-процентной плавиковой кислоты и этанола в соотношении 1:1. Для получения мезопористого *por-Si* использовался высоколегированный Si (0.005 Ом·см) *p*-типа при больших плотностях тока ($J = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) без освещения подложки в процессе электролиза. Нанопористый Si изготавливали на Si-подложках как *p*-, так и *n*-типа (2–5 Ом·см) при $J = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и интенсивном освещении подложки.

2.2. Методы карбидизации *por-Si*

Использовались три разных метода карбидизации *por-Si*: введение в матрицу *por-Si* ультрадисперсного алмаза, молекул фуллерена и молекул углеводов с последующим отжигом при высоких температурах во всех случаях.

Водная суспензия ультрадисперсного алмаза (УДА), изготовленного по методике [15,16], наносилась на поверхность мезопористого кремния и выдерживалась в течение 2–5 мин, после чего образцы просушивались при температуре около 50°C. Молекулы фуллерена

[†] E-mail: Olga.Sreseli@pop.ioffe.rssi.ru

также вводились в *por*-Si из жидкой фазы — раствора фуллерена в ортоксилоле. Предварительно образцы *por*-Si, как мезопористые, так и нанопористые, выдерживались около суток в чистом (без фуллерена) растворе ортоксилола для улучшения смачивания и проникновения молекул C₆₀ в поры *por*-Si. Недостатком этих методик являются большие разбросы количества введенного УДА и фуллерена от образца к образцу. Проблема заключается в том, что, хотя размер одного кластера УДА составляет величину порядка 60 Å, в растворе на самом деле находятся агрегаты из большого числа кластеров. Величина и количество этих агрегатов в растворе зависят от многих параметров и трудно контролируются.

Нами был разработан новый метод карбидизации *por*-Si, основанный на введении в его матрицу растворов углеводов. Выбор этого класса углеродсодержащих соединений определялся возможностью их последующего термического разложения до углерода с выделением только паров воды ($T_{\text{dec}} \approx 200^\circ\text{C}$). Углеводы не летучи и, следовательно, весь содержащийся в них углерод должен при отжиге оставаться в порах подложки. Предполагалось, что соответствующий углевод должен обладать минимальной атомной массой и, следовательно, наименьшими размерами молекулы. Наши эксперименты показали, однако, что наилучшие результаты достигаются при использовании не одного из простейших углеводов — глюкозы ($M = 180.16$), а более сложно построенных молекул сахарозы ($M = 342.3$). Названные углеводы хорошо растворяются в воде. Но известно, что вода плохо смачивает поверхность *por*-Si и плохо проникает в глубь его пористой структуры [17]. Ранее нами было показано преимущество в этом отношении таких растворителей, как этанол и ацетон [18]. Поскольку растворимость сахарозы в этаноле невелика, около 0.9%, для увеличения растворимости сахарозы к этанолу добавляли несколько процентов воды. Пропитывание образцов *por*-Si в таком растворе продолжалось обычно от одного часа до суток. Затем образцы ополаскивались водой для удаления раствора сахарозы с их поверхности и просушивались на воздухе при комнатной температуре.

Отжиг образцов проводился в кварцевом реакторе с внешним нагревом в потоке водорода, пропущенного через палладиевый фильтр. Образцы загружались в холодный реактор, доводились до температуры отжига 1000°C, выдерживались в изотермических условиях в течение 15 мин, а затем охлаждались в режиме выключенного нагревателя. Время разогрева до заданной температуры составляло 2 ч, время охлаждения — 3 ч. Образцы с нанесенными молекулами фуллерена закрывались пластинами кристаллического кремния в связи с большой летучестью молекул фуллерена.

В соответствии с опубликованными данными [4], при этих температурах происходит образование карбида кремния.

2.3. Морфологические исследования

Морфология образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии AFM („atomic force microscopy“) [19,20]. Для этих измерений образцы изготавливались специально. На полированную поверхность (100) кристаллического кремния наносился слой молекул фуллерена толщиной около 500 нм и далее проводился отжиг в течение 15 мин при температуре 1000°C по описанной выше методике.

Для получения AFM-изображений использовался атомно-силовой микроскоп типа ARIS-3500 производства Burleigh Instruments (USA) с модулем сканирования ARIS-3005. В использованном режиме постоянной силы (усиление на игле около 5 нН) его вертикальное разрешение составляло около 0.1 нм, а горизонтальное разрешение около 1 нм.

Состав и толщина слоев исследовались также методами резерфордского обратного рассеяния RBS („Rutherford's back-scattering“) и регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами, PIXE („particle induced X-ray emission“) [21].

2.4. Фотолюминесценция и рамановская спектроскопия

Спектры ФЛ снимались на компьютеризованных установках на базе монохроматоров МДР-2 и ДФС-24 с разными фотоумножителями при импульсном возбуждении ФЛ ($\lambda = 337.1$ нм, $\tau = 10$ нс) в двух режимах: в максимуме лазерного импульса (так называемая быстрая ФЛ) и с задержкой ~ 3 мкс. Во втором случае спектры ФЛ можно считать квазистационарными.

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) образца после отжига снимался при использовании в качестве возбуждающего излучения линии 488 нм аргонового лазера.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Морфология поверхности образцов

Методом AFM были изучены описанные в разд. 2.3 образцы, отожженные при 1000°C.

На рис. 1, *a* приведено AFM-изображение поверхности одного из образцов. Видно, что на плоской поверхности кремния расположены кристаллиты с поперечными размерами в интервале от 100 до 300 нм и высотой не более 110 нм. В большинстве своем эти кристаллиты имеют форму усеченных сверху трехгранных пирамид. Специально проведенное изучение профилей высоты вдоль линий, пересекающих кристаллиты по линиям 1–3 рис. 1, *a*, показало, что грани некоторых кристаллитов составляют с базовой плоскостью (100) кремния углы, равные 52–54° (см. кривые 1–3 на рис. 1, *b*). Эти данные

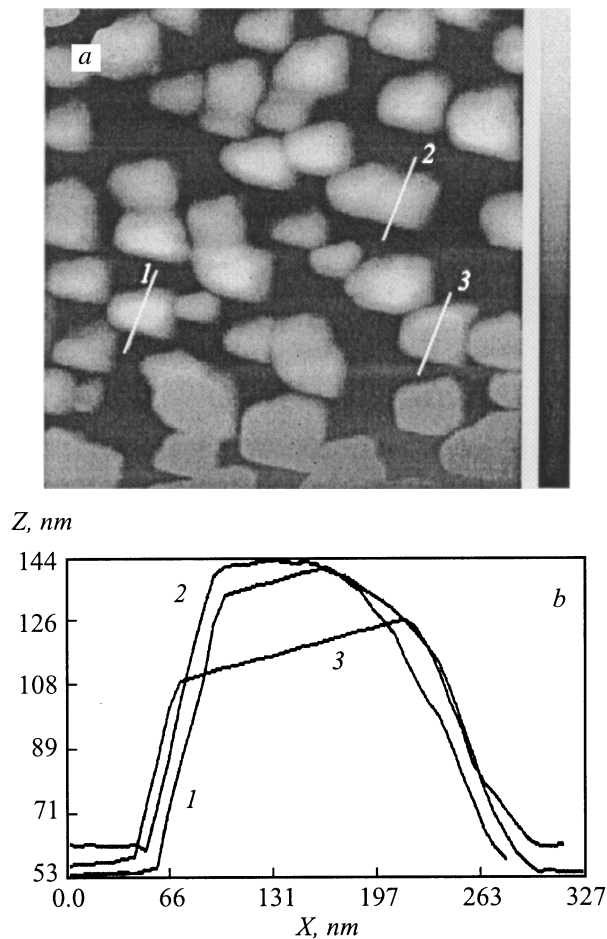


Рис. 1. *a* — изображение отожженной структуры (полированный кремний плюс фуллерен) в атомно-силовом микроскопе. Размер поля 1.7×1.7 мкм, справа полутоновая шкала рельефа от 0 (черное поле) до 150 нм (белое). *b* — профиль структуры по линиям разреза 1, 2, 3 рис. 1, *a*.

являются свидетельством того, что выросшие кристаллиты принадлежат к кристаллам кубической сингонии. В данном случае это, скорее всего, карбид кремния 3C-SiC.

3.2. RBS- и PIXE-исследования

Метод RBS применялся для исследования мезопористых образцов до и после нанесения углерода с целью определить, проникают ли частицы (кластеры ультрадисперсного алмаза (УДА) и молекулы фуллера) в глубь пор. На рис. 2, *a* приведены спектры образца пористого кремния перед покрытием пленкой УДА и после покрытия такой пленкой (оба спектра — в режиме „случайной“ ориентации). Зондирование осуществлялось протонами с энергией 190 кэВ, рассеянные ионы регистрировались под углом 120° .

Фронт обоих спектров в области 580–590 каналов соответствует отражению от кристаллической поверхности кремния. Наблюдающиеся на спектрах „скосы“

в области 500–580 каналов обусловлены тем, что значительная часть потока зондирующих ионов попадает в поры и поэтому происходит уменьшение сигнала обратного рассеяния от приповерхностных слоев образца. Совпадение передних фронтов спектров (580–590 каналы) показывает, что углеродные кластеры находятся в порах, а не на поверхности монокристаллических участков образца. В противном случае фронт спектра 2 был бы сдвинут относительно спектра 1 из-за покрытия поверхности кремния углеродом. Об этом же свидетельствует и расхождение спектров в области „скосов“ — изменилось заполнение пор и изменился сигнал обратного рассеяния. Возрастание сигнала кривой 2 в области 510 каналов соответствует включению сигнала углерода, а его протяженность (от 510 до 460 канала) позволяет определить толщину слоя, содержащего ультрадисперсный алмаз. В данном случае эта величина составила 26 нм. На рис. 2, *b* показаны эксперименталь-

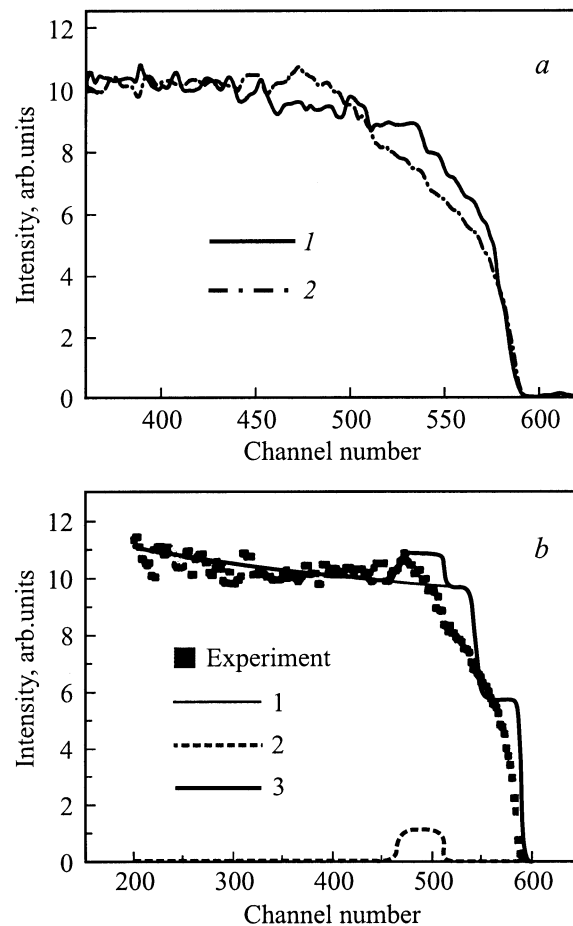


Рис. 2. *a* — RBS-спектры образца мезопористого кремния до (1) и после (2) нанесения углерода до отжига. *b* — сравнение экспериментальных точек кривой 2 рис. 2, *a* с расчетным содержанием элементов в пленке после нанесения углерода. 1 и 2 — парциальные кривые кремния и углерода, рассчитанные для относительного содержания: Si — 0.5, C — 0.5; 3 — сумма кривых 1 и 2.

ные точки кривой 2 и наиболее совпадающие с ней расчетные кривые, позволяющие оценить процентное содержание кремния и углерода в слое. На этом рисунке: 1 и 2 — парциальные кривые кремния и углерода, рассчитанные для их относительного содержания: Si — 0.5, C — 0.5; а кривая 3 — сумма кривых 1 и 2.

Отжиг образцов проводился при температуре 1000°C. Отожженные образцы исследовались двумя методами — RBS и PIXE. Оба метода показали наличие на поверхности образцов слоя SiO₂ толщиной 30 нм и более. Присутствие в слое большого количества кислорода можно объяснить применением жидкостных, с наличием воды, методик как при приготовлении слоев *por-Si*, так и при последующем внедрении углерода. Наличие большого количества оксида кремния в отожженных образцах, показанное RBS-исследованиями, подтверждается оптическими измерениями и позволяет утверждать, что внедрение углерода в наши образцы сопровождается их частичным окислением. На RBS-спектрах отожженных образцов нам не удалось обнаружить сигнал углерода, что, по нашему мнению, объясняется недостаточной чувствительностью метода к примесям легких элементов. По нашим оценкам, порог обнаружения углерода составляет около 10% от количества атомов кремния.

Таким образом, было показано, что углеродные кластеры внедряются в поры *por-Si* даже в случае осаждения УДА, представляющего собой довольно крупные агрегаты (до 50 нм). При использовании для карбонизации *por-Si* растворов фуллерена и углеводов в объеме *por-Si* обнаруживается значительное количество углерода — до 50% от содержания кремния в слое (рис. 2).

3.3. Фотолюминесценция

Фотолюминесценция образцов исследовалась сразу после приготовления пористого слоя (в случае нанопористого кремния), после нанесения углеродсодержащих растворов и высушивания, а также после последней процедуры — высокотемпературного отжига.

Спектры ФЛ исходного нанопористого кремния были типичны для этого материала. Основная полоса ФЛ располагалась в красно-оранжевой области спектра и характеризовалась медленной (микросекунды) кинетикой нарастания и спада. Быстрая (наносекундная) коротковолновая полоса ФЛ была очень слабой. После введения в *por-Si* углеродсодержащих соединений (молекул фуллерена, глюкозы, сахарозы) увеличивается интенсивность быстрой полосы. Это объясняется тем, что в процессе введения углерода в *por-Si*, особенно в растворах, содержащих воду, происходит частичное окисление *por-Si* с образованием кислородных связей, несколько изменяющих характер ФЛ *por-Si*.

Изменения, вызываемые процессом внедрения углерода до отжига, были прослежены также на примере спектров ФЛ нанопористых пленок *por-Si* с УДА. Исходные (без УДА) спектры двух образцов (рис. 3, кривые 1 и 2), как было сказано выше, типичны для *por-Si*. Спектры 1'

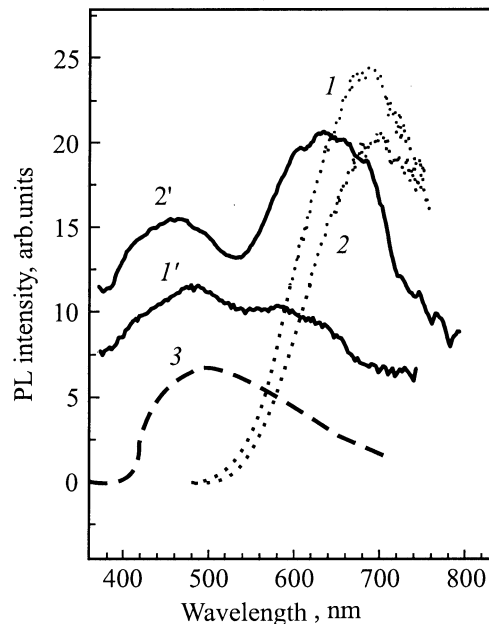


Рис. 3. Спектры стационарной фотолюминесценции двух образцов нанопористого кремния до и после нанесения пленки ультрадисперсного алмаза (1, 2 и 1', 2' соответственно). 3 — спектр ФЛ пленки УДА на полированной поверхности кремния.

и 2' относятся к ФЛ тех же образцов после нанесения УДА. Кривая 3 — это спектр свечения слоя УДА, нанесенного на полированную поверхность Si. Отметим, что на образец 1 было нанесено УДА в 2 раза меньше, а на образец 2 — в 3 раза меньше, чем на полированную поверхность кремния (кривая 3). Пленка УДА, нанесенная на полированную поверхность кремния, характеризуется широкой полосой ФЛ с максимумом в области 500 нм и малыми излучательными временами. Спектры ФЛ образцов *por-Si* с УДА выглядят как наложение спектра ФЛ УДА на спектр *por-Si*. Из анализа разрешенных спектров ФЛ следует, что коротковолновая часть спектра связана со свечением осажденного УДА, а длинноволновая — это свечение нанокристаллитов *por-Si*, расположенных под пленкой УДА. Отметим некоторые особенности приведенных спектров. Прежде всего это сдвиг длинноволнового максимума (т. е. максимума, принадлежащего собственно *por-Si*) в более коротковолновую область. Такой сдвиг характерен для частичного окисления *por-Si* и связан с уменьшением размеров нанокристаллитов *por-Si*. Во-вторых, это увеличение интенсивности ФЛ УДА при уменьшении толщины его пленки. Подобная зависимость может иметь место, если излучает только поверхность, а не весь объем пленки УДА. Действительно, реальная поверхность пленки УДА заметно возрастает при переходе от полированной кремниевой подложки к подложке из *por-Si*, а потом, по мере утолщения пленки УДА, ее поверхность постепенно сглаживается.

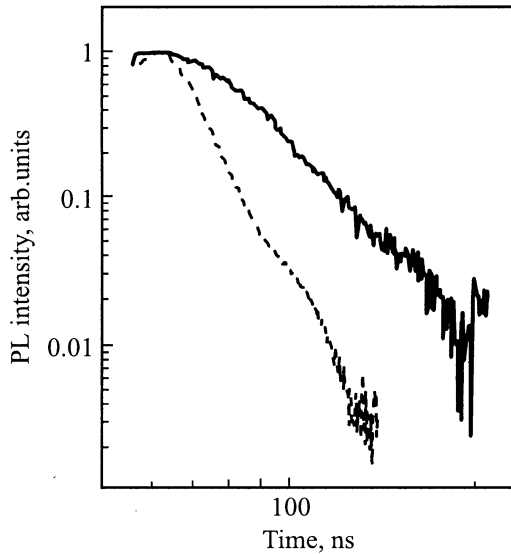


Рис. 4. Кинетика импульса ФЛ отожженного образца нанопористого кремния с фуллереном. Длина волны возбуждающего ФЛ импульса — 325 нм, детектируемого излучения — 494 нм. Пунктиром показана форма лазерного импульса.

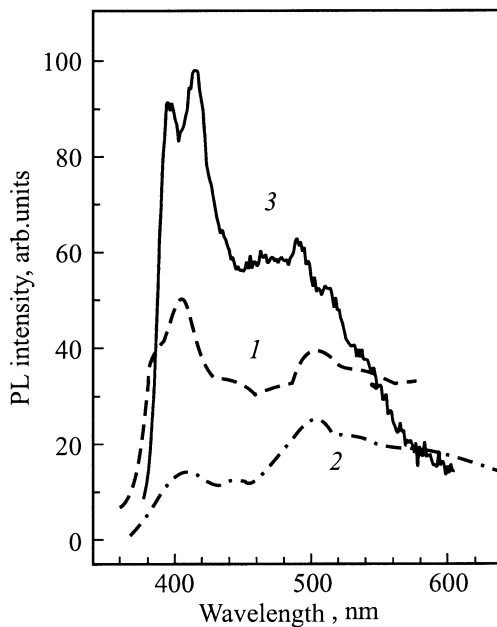


Рис. 5. Спектры ФЛ отожженных образцов пористого кремния. 1 — мезопористый образец с внедренным УДА; 2 — нанопористый образец с внедренным фуллереном; 3 — нанопористый образец, пропитанный углеводом (сахароза).

После отжига при 1000°C все образцы характеризуются яркой бело-голубой ФЛ. Одним из главных отличий спектров отожженных образцов от ФЛ исходных образцов являются малые (десятки наносекунд) излучательные времена ФЛ. На рис. 4 приведена кинетика импульса ФЛ на длине волны 494 нм при температуре 300 К. Время релаксации импульса ФЛ составляет около

30 нс. Эти времена больше постоянной спада быстрой ФЛ *por-Si*, которая обычно не превышает 10 нс.

Несколько типичных спектров ФЛ отожженных образцов приведены на рис. 5. Независимо от метода внедрения углерода в спектрах ФЛ можно выделить две широкие полосы с максимумами в области 400–410 и 500–520 нм с наложенной на них более тонкой структурой. Интенсивность полос ФЛ на разных образцах различна, отличается также и относительная интенсивность основных пиков. Образцы с преобладающей длинноволновой полосой ФЛ получены обработкой пористого кремния раствором, содержащим молекулы фуллерена. Интенсивность коротковолновой полосы увеличивается с увеличением времени пребывания *por-Si* в углеродсодержащих водных растворах.

Природа коротковолновой полосы, по нашему мнению, обусловлена большим количеством кислорода в образцах, подвергающихся жидкостной обработке. Последующий отжиг приводит к частичному окисдированию *por-Si*. В работе [22] также отмечается, что внедрение молекул фуллерена с помощью соединений, содержащих ОСН₃-группы, приводит к усилению в ИК фурье-спектрах линий, приписываемых колебательным модам Si–O–Si. В то же время нельзя сказать, что эта полоса полностью аналогична быстрой ФЛ *por-Si* из-за разных времен релаксации ФЛ.

Природу второй, более длинноволновой полосы ФЛ у отожженных образцов мы связываем с образованием карбида кремния. Ширина запрещенной зоны 3C–SiC составляет 2.36 эВ (4.2 К) [23], что несколько меньше полученных нами значений (2.4–2.5 эВ при комнатной температуре), т.е. имеет место определенный „коротковолновый“ сдвиг максимума ФЛ. Подобный сдвиг возможен в результате проявления эффекта размерного квантования при достаточно малых размерах образующихся кристаллитов SiC. В то же время рассматриваемая полоса ФЛ может быть обусловлена и образованием аморфного карбида кремния. Так, в [24] отмечается, что гидрогенизированный аморфный карбид кремния в зависимости от условий приготовления может иметь ширину запрещенной зоны в интервале от 1.8 до 2.8 эВ. В пользу кубической модификации карбида говорит обнаружение кубического карбида кремния при АФМ-микроскопии аналогично обработанных полированных образцов кремния с фуллереном. Авторы работы [4], в которой исследовались образцы *por-Si*, обработанные раствором фуллерена и отожженные после этого при 1000°C , интерпретируют наблюдаемый спектр ФЛ как наложение двух полос с максимумами при 380 и 454 нм, причем, как и мы, они первую полосу приписывают дефектам — вакансиям кислорода в образовавшемся при отжиге оксиде кремния, а вторую — частицам карбида кремния 3C–SiC. Таким образом, в условиях взаимодействия адсорбированных атомов углерода с нанокристаллитами кремния более вероятно, на наш взгляд, образование именно нанокристаллитов карбида кремния, в том числе и квантово-размерных.

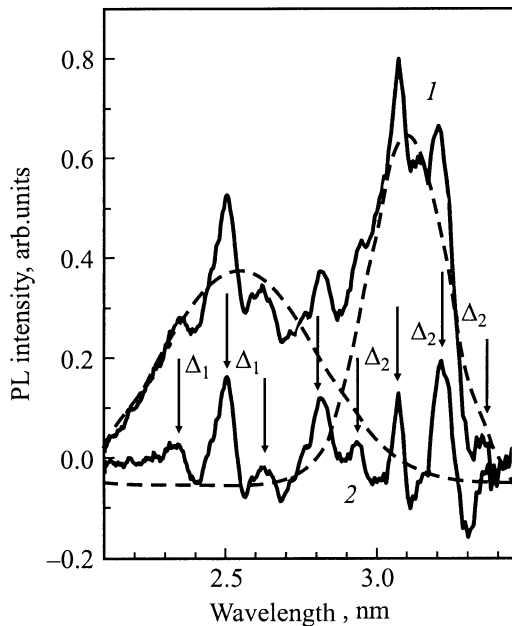


Рис. 6. Зависимость интенсивности ФЛ от энергии излучаемых квантов отожженного образца нанопористого кремния, пропитанного сахарозой (1). 2 — разность между кривой 1 и двумя гауссианами, показанными пунктиром. $\Delta_1 = 0.16$ эВ (1280 cm^{-1}), $\Delta_2 = 0.136$ эВ (1090 cm^{-1}).

Следует обратить внимание на характерную структуру спектров ФЛ карбидизированного *por*-Si (рис. 6). Эта структура проявляется в спектрах всех исследованных нами нанокристаллических образцов, изготовленных на основе *n*- и *p*-типов кремния. Эффект наблюдается как на карбидизированных тонких слоях *por*-Si (порядка десятых долей микрометра), имеющих зеркально-гладкую поверхность, так и на толстых (несколько микрометров) образцах с грубой крупнозернистой поверхностью *por*-Si, а также на образцах с растравленной границей раздела между *por*-Si и кремниевой подложкой *n*-типа. Положение дополнительных максимумов не зависит также от угла между плоскостью образца и оптической осью установки. Все эти данные исключают возможность объяснения дополнительных максимумов ФЛ интерференционными явлениями.

На рис. 6 представлен спектр ФЛ отожженного образца, полученный с помощью двойного монохроматора ДФС-24 и построенный в зависимости от энергии детектируемых квантов. Спектр может быть разложен на две гауссовы кривые (пунктир) с максимумами при 3.1 и 2.55 эВ. Вокруг каждого максимума наблюдаются эквидистантные пики с энергетическим расстоянием 0.135 эВ вокруг высокочастотного пика и 0.16 эВ у низкочастотного. Подобную дискретную последовательность дополнительных пиков в спектрах ФЛ наблюдали в работах [25,26] при исследовании пористого оксида кремния. В этих работах тонкую структуру связывают с взаимодействием между электронными переходами в

различных поверхностных соединениях и колебательными модами этих соединений в основном электронном состоянии. Например, одну из наблюдавшихся прогрессий с расстоянием 630 cm^{-1} (~ 0.08 эВ) авторы приписывают связям Si-H на поверхности нанокристаллитов оксида кремния.

Принимая во внимание большую поверхность пористого материала и большое количество поверхностных соединений в карбидизированном кремнии, мы можем попытаться связать тонкую структуру наших спектров с проявлением колебательных мод различных поверхностных связей. В частности, энергетическое расстояние 0.136 эВ, соответствующее 1080 cm^{-1} , наиболее часто приписывается валентным („stretched“) колебаниям связей Si-O-Si в окисленном *por*-Si [27], хотя есть данные [28], где близкую линию (1095 cm^{-1}) относят к связям C-O. В то же время М. Кардона с соавт. [29] широкую линию в области 1000 cm^{-1} приписывают вращательным колебаниям CH_n .

Второй эквидистантный ряд вокруг максимума 3.55 эВ с расстоянием 0.16 эВ, соответствующим 1280 cm^{-1} , может быть связан с соединениями углерода. В работах [24,29] пик поглощения при 1250 cm^{-1} приписывается симметричной деформационной („bending“) моде Si-CH₃ (по данным [30] — 1288 cm^{-1}). Это подтверждает предположение о карбидной природе максимума 3.55 эВ (454 нм).

3.4. Спектры комбинационного рассеяния света

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) образца после отжига показан на рис. 7. Видно, что кроме полосы рассеяния 2-го порядка от кремния ($930\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$) в спектре КРС присутствуют полосы при 1350 и 1600 cm^{-1} , соответствующие рассеянию на углероде в sp^2 -гибридизированном состоянии. Аморфный углерод возникает вследствие термического разложения углеродсодержащих соединений и представляет

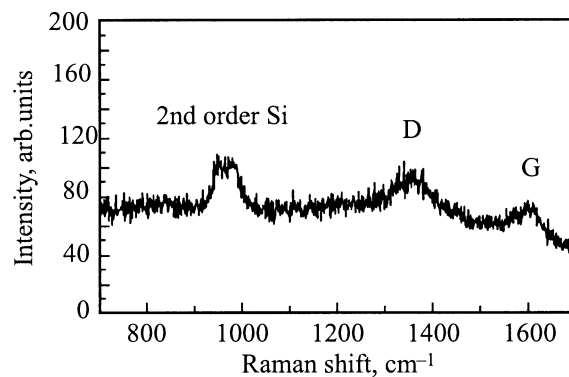


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния света отожженной структуры (полированный кремний плюс фуллерен). Длина волны возбуждающего света 488 нм. Отчетливо видны полосы D и G состояния sp^2 углерода.

собой ту часть углеродного материала, которая не прореагировала с подложкой с образованием карбида кремния. Можно предположить, что тонкий слой аморфного углерода покрывает кремниевую подложку и выросшие на ней кристаллиты карбида кремния. Полос, соответствующих кубическому карбиду кремния, в спектре КРС не наблюдается, что, по-видимому, объясняется недостаточной чувствительностью метода к малому количеству образовавшихся на поверхности кристаллитов C–SiC.

4. Заключение

Таким образом, в работе исследовано взаимодействие различных углеродсодержащих веществ с матрицей пористого кремния и показано, что высокотемпературный отжиг образцов пористого кремния с внедренными молекулами углерода приводит к сильной трансформации спектров фотолюминесценции. Предполагается, что в результате отжига образуются кристаллиты карбида кремния кубической модификации. Положение максимума фотолюминесценции, превышающее величину запрещенной зоны кубического карбида кремния, может быть объяснено квантово-размерным эффектом в кристаллитах.

Авторы благодарны В.Г. Мелехину за измерения спектров КРС и В.Н. Афанасьеву за помощь в измерениях на АФМ.

Работа выполнена при частичной поддержке программ „Физика твердотельных наноструктур“, „Фуллерены и атомные кластеры“ (проект „Пленка-2“), „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума Российской академии наук, а также фонда РФФИ „Научная школа“ (№ 00-15-96750).

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Letts., **57**, 1046 (1990).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
- [3] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. St. Sol. (b), **215**, 871 (1999).
- [4] L. Moro, A. Paul, D.C. Lorents, R. Malhotra, R.S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, S. Subramoney. J. Appl. Phys., **81**, 6141 (1997).
- [5] X.L. Wu, G.G. Siu, M.J. Stokes, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao. Appl. Phys. Lett., **77**, 1292 (2000).
- [6] V. Petrova-Koch, O. Sreseli, G. Polisski, D. Kovalev, T. Muschik, F. Koch. Thin Sol. Films, **225**, 107 (1995).
- [7] S. Kim, J.E. Spanier, I.P. Herman. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5875 (2000).
- [8] A.A. Kulkarni, S.V. Bhoraskar, S.B. Ogale, S.M. Kanetkar, P. Ayyub, S.C. Purandare. J. Phys. D: Appl. Phys., **28**, 1400 (1995).
- [9] Y. Liao, F. Ye, Q.Y. Shao, C. Chang, G.Z. Wang, R.C. Fang. Thin Sol. Films, **368**, 211 (2000).
- [10] А.Г. Рожин, Н.И. Клюй, Ю.П. Пирятинский, В.А. Семенович. Письма ЖТФ, **25** (8), 27 (1999).
- [11] A.N. Obraztsov, I.Yu. Pavlovsky, V.Yu. Timoshenko. Diamond and Related Mater., **6**, 1629 (1997).
- [12] F. Yan, X. Bao, X. Wu, H. Chen. Appl. Phys. Lett., **67**, 3471 (1995).
- [13] V. Baranauskas, M.C. Tosin, A.C. Peterlevitz, H.J. Ceragioli, S.F. Durrant. Thin Sol. Films, **377–378**, 315 (2000).
- [14] V. Baranauskas, B.B. Li, A.C. Peterlevitz, M.C. Tosin, S.F. Durrant. Thin Sol. Films, **356**, 233 (1999).
- [15] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН, **302**, 611 (1988).
- [16] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. ФТТ, **41**, 180 (1999).
- [17] L.T. Canham, A. Groszek. J. Appl. Phys., **72**, 1558 (1992).
- [18] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, Л.В. Беляков. Письма ЖТФ, **23** (1), 58 (1997).
- [19] D.C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi, T. Prohaska. J. Porous Mater., **7**, 349 (2000).
- [20] G.J. Adriaenssens, V.Yu. Osipov, O.M. Sreseli, A.Ya. Vul'. Abstracts 20th Fullerene General Symp. (Japan, 2001) p. 93.
- [21] В.В. Афросимов, Г.О. Дзюба, Р.Н. Ильин, М.П. Панов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Ганза. ЖТФ, **66** (12), 76 (1996).
- [22] X.L. Wu, S.J. Xiong, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao, G.G. Siu, M.J. Stokes. Phys. Rev. B, **62**, R7759 (2000).
- [23] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. J. Appl. Phys. (Review), **76** (3), 1363 (1994).
- [24] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa. J. Appl. Phys., **53**, 5273 (1982).
- [25] Yu.D. Glinka, S.H. Lin, Y.T. Chen. Appl. Phys. Lett., **75**, 778 (1999).
- [26] Yu.D. Glinka, S.H. Lin, L.P. Hwang, Y.T. Chen. Appl. Phys. Lett., **77**, 3968 (2000).
- [27] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George. Surf. Sci., **245**, 360 (1991).
- [28] Z. Sun, X. Shi, X. Wang, Y. Sun. Diamond and Related Mater., **8**, 1107 (1999).
- [29] H. Wieder, M. Cardona, C.R. Guarnieri. Phys. St. Sol. (b), **92**, 99 (1979).
- [30] Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул (М., Наука, 1972).

Редактор Л.В. Беляков

Preparation and investigation of carbided porous silicon

O.M. Sreseli, D.N. Goryachev, V.Yu. Osipov,
L.V. Belyakov, S.P. Vul', I.T. Serenkov, V.I. Sakharov,
A.Ya. Vul'

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Porous silicon layers with embedded carbon-containing compounds (fullerenes, ultradispersed diamonds, carbohydrates) are investigated. It has been found that high-temperature annealing in hydrogen atmosphere brings about a strong transformation of photoluminescence spectra. That is suggested to be a result of formation of cubic modification silicon carbide crystallites and of quantum size effect in them.