

Характеризация пористого карбида кремния по спектрам поглощения и фотолюминесценции

© Н.И. Березовская, Ю.Ю. Бачериков*, Р.В. Конакова*, О.Б. Охрименко*[¶],
О.С. Литвин*, Л.Г. Линец⁺, А.М. Светличный⁺

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко (физический факультет),
01601 Киев, Украина

* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

⁺ Таганрогский технологический институт Южного федерального университета (ТТИ ЮФУ),
347928 Таганрог, Россия

(Получена 28 ноября 2013 г. Принята к печати 29 декабря 2013 г.)

Представлены результаты исследований методами атомно-силовой микроскопии, спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции пористого карбида кремния, созданного методом анодного травления. Анализ полученных данных указывает на отсутствие в пористом слое фазы кубического SiC, а появление фотолюминесценции *por*-SiC при энергии возбуждающего излучения $h\nu_{ex} \leq E_g$ обусловлено образованием центров излучения, связанных с атомами примеси и поверхностными дефектами, возникающими при анодном травлении образца и последующей обработке, вскрывающей поры.

1. Введение

Пористый карбид кремния (*por*-SiC) привлекателен в качестве матрицы при формировании наноструктурированных материалов [1]. Кроме того, наличие пористого материала между подложкой и эпитаксиальным слоем позволяет уменьшить влияние структурных дефектов полупроводниковой подложки, проникающих при последующем высокотемпературном технологическом процессе в тонкую пленку, выращиваемую на этой подложке [2,3]. Например, слой *por*-SiC используются в сложных структурах для уменьшения концентрации дефектов на границе пористый слой–эпитаксиальная пленка (в частности, при нанесении слоев GaN при изготовлении светодиодов) [2–6]. Развита за счет пор поверхность делает пористый карбид кремния перспективным материалом для чувствительных элементов сенсоров как с барьерами Шоттки, так и с МДП структурами [7].

Таким образом, исследование свойств пористого карбида кремния представляет практический интерес. В настоящее время существуют две концепции, объясняющие особенности, наблюдаемые в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения пористого карбида кремния: 1) появление нанокристаллитов кубического поли типа SiC [1,5,8] и 2) наличие поверхностных состояний, обусловленных дефектами, возникающими, в частности, в процессе изготовления *por*-SiC. [8–11].

В данной работе были исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции пористого карбида кремния при различных длинах волн возбуждающего излучения.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Пористый карбид кремния, исходным материалом для которого был карбид кремния поли типа 6H, получали

методом анодного травления в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты: $H_2O:HF:C_2H_5OH = 1:1:2$, плотность тока составляла 20 mA/cm^2 , время травления — 5 мин. Затем материал обрабатывался в травителе $KNO_3 + KOH$ для вскрытия пор.

Для возбуждения спектров фотолюминесценции использовалось излучение полупроводникового лазера $\lambda_{ex} = 406 \text{ nm}$ ($E_{ex} = 3.05 \text{ эВ}$). В работе также анализируются спектры ФЛ, полученные нами ранее с использованием излучения импульсного азотного лазера $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ ($E_{ex} = 3.67 \text{ эВ}$) [12] и аргонового лазера $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ ($E_{ex} = 2.54 \text{ эВ}$) [13]. Характеризация поверхности образцов проводилась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa (DJ).

На рис. 1 приведены изображения морфологии поверхностей для исходного SiC (рис. 1, а) и *por*-SiC (рис. 1, б). Морфологические исследования показали, что после анодного травления и вскрытия пор на поверхности SiC образуется слой *por*-SiC с размерами пор $\sim 60 \text{ nm}$ в длину и не менее 10 nm в глубину (рис. 1, б).

На рис. 2 приведены спектры ФЛ *por*-SiC при различных длинах волн возбуждающего излучения: 337 nm ($E_{ex} = 3.67 \text{ эВ} > E_g$) [12] (E_g — энергия ширины запрещенной зоны 6H-SiC, $E_g = 3.08 \text{ эВ}$ [14]), 406 nm ($E_{ex} = 3.05 \text{ эВ} \sim E_g$) и 488 nm ($E_{ex} = 2.54 \text{ эВ} < E_g$) [13], а также спектр ФЛ кристаллического SiC $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ ($E_{ex} = 3.67 \text{ эВ}$) [14]. Спектр ФЛ для кристаллического SiC приведен в том случае, когда $E_{ex} \leq E_g$ не наблюдался.

Как показало разложение на составляющие контура, спектр ФЛ *por*-SiC при $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ является суперпозицией как минимум трех широких полос, максимумы которых лежат в области 2.15, 2.46 и 2.75 эВ (рис. 2, кривая 1). Следует отметить, что полосы с максимумами в области 2.46 и 2.75 эВ присутствуют в спектрах ФЛ как кристаллического, так и пористого

[¶] E-mail: olga@isp.kiev.ua

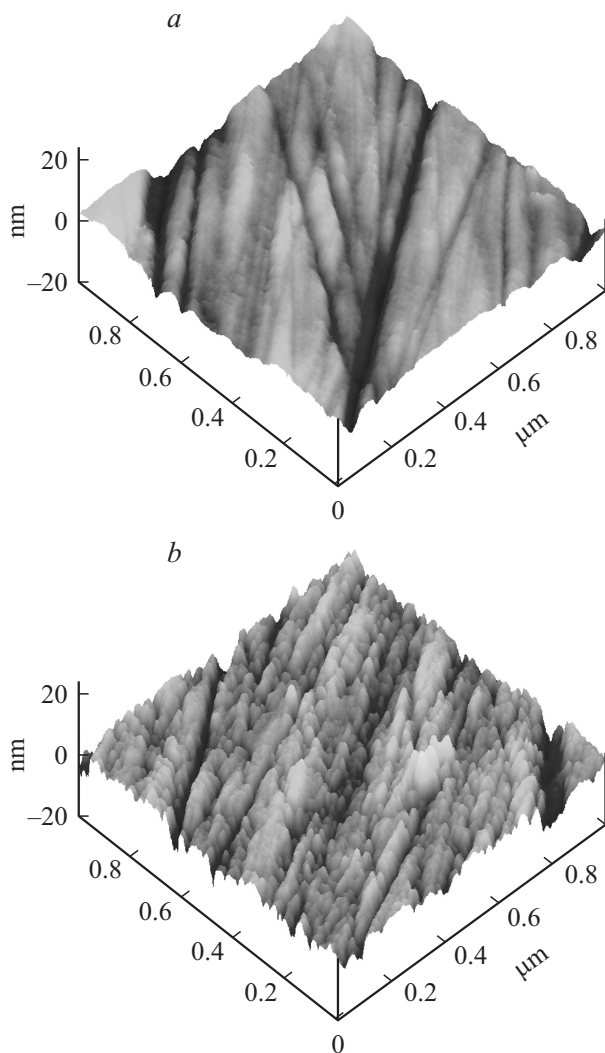


Рис. 1. Морфология поверхности *a* — исходного SiC, *b* — *por*-SiC.

карбида кремния (рис. 2, кривые 1, 7), в то время как полоса с максимумом 2.15 эВ появляется в спектрах ФЛ только после формирования на поверхности образца пористого слоя. Согласно литературным данным [15–17], полосу в области 2.75 эВ связывают с рекомбинацией донорно-акцепторных пар в 6H-SiC, а полосу с максимумом в области 2.46 эВ — с излучательными переходами в примесно-дефектных центрах. Появление в спектре ФЛ полосы с максимумом 2.15 эВ (рис. 2, кривая 1) ряд авторов связывают с появлением в пористом слое либо мелкодисперсной кубической фазы 3C-SiC [15–17], либо с примесно-дефектными состояниями, которые образуются на поверхности образца при его обработке и за счет продуктов химических реакций при травлении [8,18]. Формирование мелкодисперсной кубической фазы карбида кремния в образцах пористого карбида кремния, выращенного на кристаллах 6H-SiC, объясняется тем, что в результате электрохимического травления происходит разрыв межслоевых связей в

структуре кристалла 6H-SiC и образуются тонкие пористые слои, состоящие из мелкодисперсной кубической фазы 3C-SiC.

Идентифицировать наличие в пористом слое фазы кубического SiC можно по спектрам поглощения. Поскольку ширина запрещенной зоны для 3C-SiC (2.36 эВ) [14,19] меньше, чем ширина запрещенной зоны в 6H-SiC (3.02 эВ), присутствие фазы кубического SiC в слое *por*-SiC должно приводить к сдвигу края поглощения. На рис. 3 приведены спектры оптической плотности исходного (рис. 3, кривая 1) и пористого (рис. 3, кривая 2) SiC.

Как видно из рис. 3, для пористого карбида кремния (рис. 3, кривая 2) наблюдается количественный рост поглощения во всей исследуемой спектральной области,

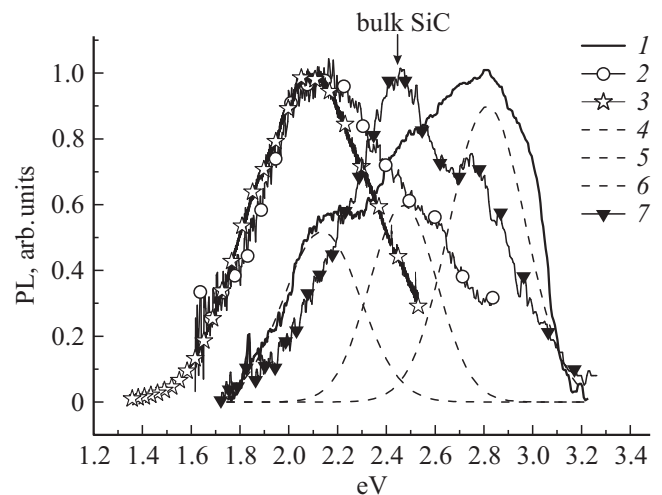


Рис. 2. Спектры ФЛ *por*-SiC при различных длинах волн возбуждающего излучения: 1 — $\lambda_{ex} = 337$ нм ($E_{ex} = 3.67$ эВ) [13], 2 — $\lambda_{ex} = 406$ нм ($E_{ex} = 3.05$ эВ), 3 — $\lambda_{ex} = 488$ нм ($E_{ex} = 2.54$ эВ) [14], 4–6 — разложение спектра ФЛ *por*-SiC на составляющие контура, 7 — спектр ФЛ кристаллического SiC $\lambda_{ex} = 337$ нм ($E_{ex} = 3.67$ эВ) [12].

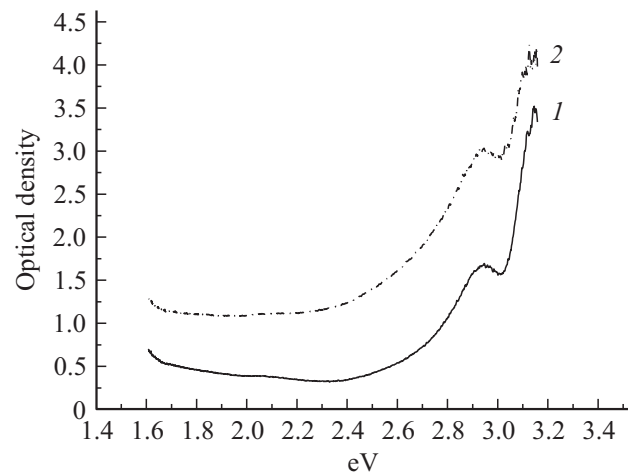


Рис. 3. Спектры оптической плотности исходного (1) и пористого (2) SiC.

при этом положение края поглощения и качественный спектральный состав остаются неизменными.

Рост поглощения в пористых образцах в литературе связывают с увеличением плотности С-Н и С-N связей на поверхности (азот является неконтролируемой примесью в SiC), которые образуются вследствие нарушения связей Si-C, а также возникающего при травлении неравномерного распределения других примесей в образце [9]. Однако неизменность спектрального состава оптической плотности для исходного и пористого образцов (рис. 3) позволяет предположить, что основной причиной роста оптического поглощения в исследуемой области является увеличение доли рассеянного излучения в пористой области. При этом увеличение концентрации азотсодержащих связей на поверхности весьма незначительно.

Как видно из рис. 2 (кривые 2, 3), при возбуждении спектров ФЛ излучением с $\lambda_{ex} = 406$ и 488 нм в спектре ФЛ полоса 2.75 эВ отсутствует, а наблюдается широкая полоса ФЛ с максимумом ~ 2.15 эВ при $\lambda_{ex} = 406$ нм (рис. 2, кривая 2) и ~ 2.1 эВ при $\lambda_{ex} = 488$ нм (рис. 2, кривая 3) соответственно. Поэтому отсутствие смещения края поглощения указывает на отсутствие в *por*-SiC мелкодисперсной фазы 3C-SiC. В то же время отсутствие ФЛ кристаллической подложки в том случае, когда энергия возбуждающего кванта излучения меньше ширины запрещенной зоны 6H-SiC [13], указывает на то, что полоса ФЛ с максимумом ~ 2.15 эВ обусловлена примесно-дефектными состояниями. Эти состояния образуются на поверхности образца при формировании пористого слоя. Одной из причин возникновения ФЛ в *por*-SiC являются поверхностные состояния, обусловленные наличием примесей, поверхностных дефектов, сложных соединений (типа окислов и силосенов), или насыщение Si-H или C-H связей.

Отметим, что полоса с максимумом 2.15 эВ начинает доминировать в спектре ФЛ *por*-SiC с увеличением (или уменьшением E_{ex}), а энергия возбуждающего излучения с $\lambda_{ex} = 488$ нм ($E_{ex} = 2.54$ эВ) лежит в области прозрачности как кристаллического, так и пористого SiC. Такое поведение данной полосы ФЛ указывает на то, что центры, ответственные за данную полосу, локализованы на границе раздела объемный SiC/*por*-SiC.

3. Заключение

Таким образом, отсутствие в спектре оптической плотности *por*-SiC дополнительных полос, связанных с появлением дополнительных центров поглощения, свидетельствует о том, что дополнительные излучательные центры, ответственные за появление ФЛ в *por*-SiC, связаны с поверхностными состояниями. Неизменное положение края поглощения *por*-SiC по отношению к кристаллическому SiC указывает на отсутствие в пористом слое фазы кубического SiC, а появление ФЛ *por*-SiC при энергии возбуждающего излучения $h\nu_{ex} \leq E_g$ связано с

появлением центров излучения, образованных атомами примеси и поверхностными дефектами, возникающими при анодном травлении образца и последующей обработке, вскрывающей поры.

Список литературы

- [1] *Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride: Epitaxy, Catalysis, and Biotechnology Applications*, ed. by Randall M. Feenstra, E.C. Colin (Wood, 2008).
- [2] С.Н. Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачов, В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова. ФТП, **36**, 812 (2002).
- [3] М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, Н.И. Кузнецов, А.Н. Кузнецов, К.Д. Мынбаев, А.А. Лебедев. ФТП, **37**, 612 (2003).
- [4] Л.М. Сорокин, Н.С. Савкина, В.Б. Шуман, А.А. Лебедев, Г.Н. Мосина, Дж. Хатчмсон. Письма в ЖТФ, **28**, 23 (2002).
- [5] G. Polupan, T.V. Torchynska. Thin Sol. Films, **518**, S208 (2010).
- [6] T.V. Torchynska, A. Diaz Cano, M. Dybic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva. Physica B, **376–377**, 367 (2006).
- [7] Д.А. Сеченов, О.А. Агеев, Ф.Д. Касимов, Г.Г. Кадымов. Газочувствительные датчики на основе карбида кремния (Баку, Мугарджим, 2004).
- [8] Tilghman L. Rittenhouse, Paul W. Bohn, Tim K. Hossain, Ilesanmi Adesida, James Lindesay, Alfred Marcus. J. Appl. Phys., **95**, 490 (2004).
- [9] F. Hassen, R. M'Ghaieth, H. Maaref, R. Madar. Mater. Sci. Eng. C, **15**, 113 (2001).
- [10] Ki-Hwan Lee, Ying-Lei Du, Tae-Ho Lee. Bull. Korean Chem. Soc., **21**, 769 (2000).
- [11] А.М. Данишевский, М.В. Заморьянская, А.А. Ситникова, В.В. Шуман, А.А. Суворова. Semicond. Sci. Technol., **13**, 1111 (Printed in the UK, 1998).
- [12] Ю.Ю. Бачериков, Р.В. Конакова, О.С. Литвин, О.Б. Охрименко, А.М. Светличный, Н.Н. Московченко. Письма в ЖТФ, **32**, 6 (2006).
- [13] Р.В. Конакова, А.Ф. Коломыс, О.С. Литвин, О.Б. Охрименко, В.В. Стрельчук, А.В. Светличный, Л.Г. Линец. ФТП, **46**, 1244 (2012).
- [14] *SiC Materials And Devices (Selected Topics in Electronics and Systems)* [Hardcover], ed. by M. Shur, S. Rumyantsev, M. Levinshtein (World Scientific Publishing Company, 2006) v. 1.
- [15] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, Е.Г. Гук, П.А. Иванов, А.А. Мальцев. ФТП, **30**, 1064 (1996).
- [16] Takahiro Matsumoto, Jun Takahashi, Teruyuki Tamaki, Toshiro Futagi, Hidenori Mimura, Yoshihiko Kanemitsu. Appl. Phys. Lett., **64**, 226 (1994).
- [17] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. ФТП, **29**, 2122 (1995).
- [18] А.М. Rossi, V. Ballarini, S. Ferrero, F. Giorgis. Mater. Sci. Forum, **457–460**, 1475 (2004).
- [19] Yu. Goldberg, M. Levinshtein, S. Rumyantsev. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe*, eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2001) p. 93.

Редактор Т.А. Полянская

Characterization of porous silicon carbide by absorption and photoluminescence

N.I. Berezovska, Yu.Yu. Bacherikov, R.V. Konakova*, O.B. Okhrimenko*, O.S. Lytvyn*, L.G. Linets⁺, A.M. Svetlichnyi⁺*

Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601 Kyiv, Ukraine

* Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences, 03028 Kyiv, Ukraine

⁺ Taganrog Institute of Technology, Southern Federal University, 347928 Taganrog, Russia

Abstract The paper presents the results of studies by atomic force microscopy, optical absorption spectroscopy and photoluminescence of porous silicon carbide, created by anodic etching. Analysis of the data indicates the absence of a porous layer of the cubic phase of SiC, and the appearance of photoluminescence *por*-SiC at excitation $h\nu_{\text{ex}} \leq E_g$, due to the formation of centers of radiation which associated with impurity atoms and surface defects that occur during the anodic etching of the sample and subsequent treatment, revealing the pores.