

06;07

## Интерфейсный механизм фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния

© Б.М. Костишко, Ю.С. Нагорнов, С.Я. Саломатин, Ш.Р. Атажанов

Ульяновский государственный университет

E-mail: kost@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2003 г.

Обсуждается интерфейсный механизм фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния. Модель включает в себя гетеропереход нанокристаллитов  $p\text{-Si}-p\text{-SiC}$  и интерфейсные слои  $\text{SiO}_x$  и  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}$ , в которых происходит излучательная аннигиляция носителей заряда. Независимо от размеров кристаллитов ширина запрещенной зоны в интерфейсных слоях остается постоянной, что приводит к наблюдаемой в эксперименте фиксации красной и сине-зеленой полос фотолюминесценции в области 1.8 и 2.4 eV. Контроль размеров кристаллитов проводился при помощи рентгеноструктурного анализа и зондовой туннельной микроскопии.

Уникальные свойства пористого кремния (por-Si) во многом определяются наличием микро- и особенно нанокристаллитов, размеры которых не превышают 12 nm. Однако причин появления фотолюминесценции (ФЛ) por-Si в видимой области спектра несколько [1–7]. Наиболее существенные из них — квантово-размерный эффект, предложенный еще Кэнхемом [1], и присутствие на поверхности por-Si пассивирующих атомов и/или молекул (H, O, C, F) [2–7] либо окисла кремния [3,4]. Причем если адсорбированные на поверхности атомы образуют излучательный центр аннигиляции электронно-дырочных пар, то при формировании окисла кремния излучательная рекомбинация происходит в интерфейсном слое, который представляет собой тонкую переходную область между Si и  $\text{SiO}_2$ .

По данным работы [4] окисление различных образцов пористого кремния с максимумом спектров ФЛ в диапазоне 1.4–1.9 eV приводит к фиксации максимума в области 1.7 eV. Прямым подтверждением интерфейсной модели явились результаты исследований [3]. Было показано, что нанокристаллиты кремния, заключенные в окисленную

оболочку, независимо от их размеров имеют максимум ФЛ в области 1.7 eV. Численный расчет *ab initio* показал, что ширина запрещенной зоны в интерфейсном слое  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) не зависит от размеров кристаллитов Si и в минимуме имеет значение 1.7 eV [3,8]. В этом случае положение максимума спектра ФЛ окисленных образцов пористого кремния должно определяться шириной запрещенной зоны в интерфейсном слое.

Процесс карбонизации *por-Si* в условиях наших экспериментов приводит к появлению сине-зеленой линии в спектре ФЛ, что является следствием образования нанокристаллитов карбида кремния кубической модификации (3C-SiC) [5,6]. Данный материал обладает рядом преимуществ: стабильной фотолюминесценцией, не деградирующей даже под действием облучения электронами киловольтных энергий [5,7]; возможностью менять спектр ФЛ, подбирая легирующую примесь и условия карбонизации. В результате экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что светоизлучающие свойства нового материала определяются гетеропереходом кристаллит Si-SiC кристаллит [6,9]. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению интерфейсного механизма фотолюминесценции карбонизированного *por-Si*.

В экспериментах использовались образцы, созданные на основе пластин монокремния *n*-типа с удельным сопротивлением  $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$  и ориентацией (100). Пористый кремний формировался 30-минутным электрохимическим травлением в электролите, содержащем HF и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в объемном соотношении 1 : 1, при плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$ . После формирования пористого слоя образцы помещались в реактор, в котором проводилась карбонизация в диапазоне температур  $800\text{--}1350^\circ\text{C}$  в течение 2–60 min в среде углеродосодержащего газа  $\text{CCl}_4$  и газа носителя (водорода). В процессе карбонизации образцы легировались атомами Ga до концентраций  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , что приводило к изменению типа проводимости исходного пористого кремния.

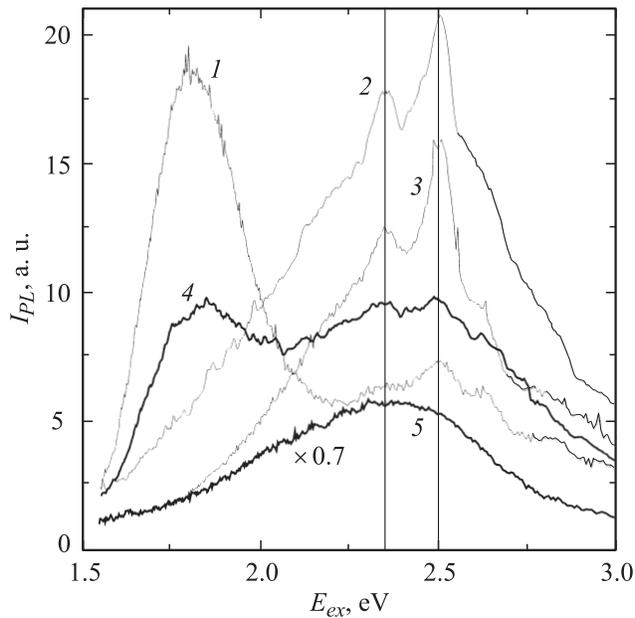
Структура фаз карбонизированного пористого кремния определялась рентгенодифракционным методом на установке ДРОН-3М на излучении  $\text{Cu-K}_\alpha$  при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции фиксировались при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52 с длиной волны возбуждения  $\lambda = 325 \text{ nm}$ . Топология поверхности образцов определялась при помощи сканирующего туннельного микроскопа Solver P47-SPM-MDT корпорации NT-MDT. Химический

анализ поверхности образцов проводился в аналитической камере Оже-спектрометра ОИИОС-10-005 при одновременном травлении ионами аргона с энергией 4 keV. Скорость ионного травления была определена на тестовых образцах, содержащих тонкую пленку термического SiO<sub>2</sub>, и равнялась при этом приблизительно 0.3 nm/min.

На рентгенограммах образцов пористого кремния после карбонизации были зафиксированы два пика с максимумами  $2\theta = 41.3^\circ$  и  $2\theta = 90.2^\circ$ , отвечающих направлениям (200) и (400) карбида кремния кубической модификации. На фазовом профиле поверхности пористого кремния, прошедшего высокотемпературную карбонизацию в течение всего 4 min, появляются неоднородности, имеющие форму характерного зернообразного нароста, с размерами, не превышающими 120 nm. Из данных комбинационного рассеяния был оценен средний размер кристаллитов карбида кремния, составивший в этом случае 5–6 nm [5–7].

Спектры фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния, полученного при различных условиях, представлены на рис. 1. На спектрах можно наблюдать две линии — красную (1.7–1.9 eV) и сине-зеленую (2.2–2.7 eV). Первая полоса ФЛ исчезает при длительных временах карбонизации либо при температурах более 900°C (рис. 1) и является излучением от исходного слоя пористого кремния [5–7]. Вторая — сине-зеленая полоса — повторяет форму спектра ФЛ объемного карбида кремния [10], но сдвинутого на  $\sim 0.4$  eV в высокоэнергетическую область. Вертикальные линии на рис. 1 обозначают положение LO, TO, LA и D–A линий излучения, природа которых обсуждалась в работе [10]. Наибольший интерес представляет то, что для образцов por-Si, карбонизированных за времена, отличающиеся в десятки раз (2–60 min), в широком температурном интервале 800–1350°C положение спектров фотолюминесценции фиксируется в области 2.4 eV (рис. 1).

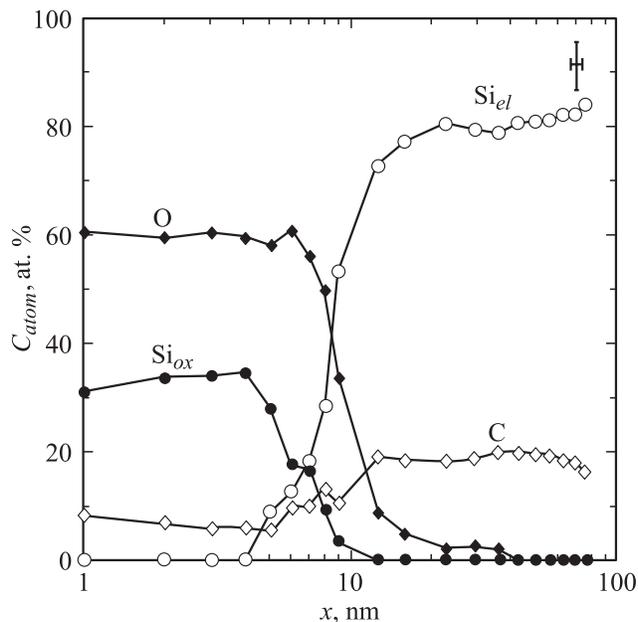
Полученные данные можно объяснить, исходя из двух альтернативных предположений. Первое — то, что размеры нанокристаллитов SiC независимо от условий карбонизации остаются постоянными. Вследствие квантово-размерного эффекта происходят увеличение ширины и спрямление запрещенной зоны, которое приводит к наблюдаемому фиксированному сдвигу ФЛ. Второе — в карбонизированном пористом кремнии, как и в окисленном, положение спектра определяется ФЛ из интерфейсного слоя. Первое предположение не подтверждается данными зондовой туннельной микроскопии и данными рентгеноструктурного анализа. Действительно, на фазовом профиле поверхности



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния, карбонизированных при следующих условиях: 1, 4 — в течение 4 min при  $T = 800^\circ\text{C}$ , 2 — в течение 60 min при  $T = 1200^\circ\text{C}$ , 3 — в течение 2 min при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , 5 — в течение 60 min при  $T = 1350^\circ\text{C}$ . Образцы 1 и 2 перед карбонизацией были предварительно окислены в воде в течение 48 h.

карбонизированного por-Si площадью  $1.6 \times 1.6 \mu$  можно наблюдать кристаллиты SiC с размерами от 20 до 120 nm. По величине полуширины рентгеновского пика 3C-SiC было вычислено изменение характерного размера кристаллитов, который при вариации условий карбонизации от 4 min и  $T = 1200^\circ\text{C}$  до 60 min и  $T = 1350^\circ\text{C}$  увеличивался на 30%.

Для экспериментальной проверки второго предположения — существования интерфейсного слоя — был проведен послойный Оже-анализ образцов монокремния, карбонизированных при  $T = 1250^\circ\text{C}$  в течение 40 min (рис. 2). Концентрации элементов вычислялись при помощи факторов элементной чувствительности, определенных ранее по эталонным образцам SiC [11] и SiO<sub>x</sub> [12]. Вычисление коэффициента стехиометрии оксида основывалось на анализе формы Оже-пика кремния. Участок

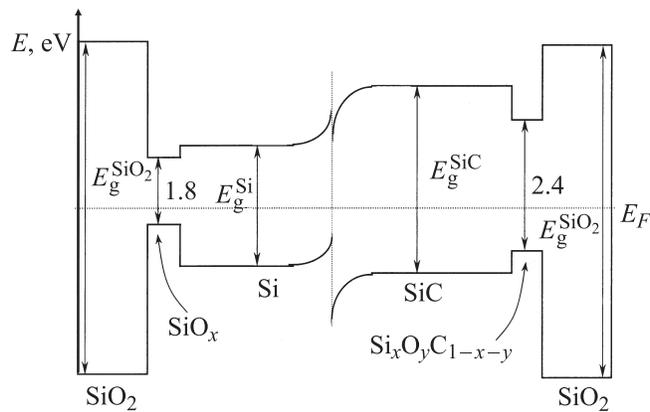


**Рис. 2.** Концентрационный профиль атомов элементного кремния ( $Si_{el}$ ), окисленного кремния ( $Si_{ox}$ ), углерода (C) и кислорода (O) по глубине карбонизированного образца монокремния. Для анализа небольшого участка перехода ось  $x$  представлена в логарифмическом масштабе.

концентрационного профиля, содержащий адсорбированные из атмосферы атомы углерода и кислорода, на графиках не показан.

На рис. 2 видно, что интерфейсный слой расположен на глубине от 6 до 10 nm, причем стехиометрический коэффициент  $SiO_x$  в этом слое изменяется от 1.8 до 0. Выдвинутое в работе [13] предположение о существовании кластеров  $Si_xO_yC_{1-x-y}$ , покрывающих нанокристаллиты кремния, подтверждается данными, полученными для тестового образца карбонизированного монокремния. Оказалось, что коэффициенты  $x$  и  $y$  для  $Si_xO_yC_{1-x-y}$  в интерфейсном слое изменяются в пределах  $x = 0.1-0.7$  и  $y = 0.6-0.1$ , при этом стехиометрический коэффициент при углероде вырастает от 0.1 до 0.2.

В результате наиболее приемлемой моделью для описания всей совокупности экспериментальных данных является модель, включаю-



**Рис. 3.** Энергетическая зонная диаграмма структуры  $\text{SiO}_2\text{--SiO}_x\text{--Si--SiC--Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}\text{--SiO}_2$ , образующейся при карбонизации пористого кремния.  $E_g^{\text{SiO}_2}$ ,  $E_g^{\text{Si}}$  и  $E_g^{\text{SiC}}$  — запрещенные зоны нанокристаллитов оксида кремния, кремния и карбида кремния соответственно.

шая в себя интерфейсный слой между SiC и  $\text{SiO}_2$  (рис. 3). На основе данной модели механизм генерации и рекомбинации носителей заряда представляется следующим образом. При возбуждении в нанокристаллитах Si и 3C-SiC образуются электронно-дырочные пары, причем неосновные носители могут перераспределяться за счет встроенного электрического поля в изотипном гетеропереходе. Напряженность поля зависит от величин запрещенных зон  $E_g^{\text{Si}}$  и  $E_g^{\text{SiC}}$ . Роль гетероперехода  $p\text{-Si--}p\text{-SiC}$ , определяющего соотношение красной и сине-зеленой полос ФЛ, обсуждалась в работе [9]. Далее неравновесные носители дрейфуют в интерфейсный слой  $\text{SiO}_x$  либо  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}$ , где и происходит их излучательная рекомбинация. Величины запрещенных зон интерфейсных слоев 1.8 и 2.4 eV взяты как энергии максимумов красной и сине-зеленой линий в спектрах ФЛ (рис. 1 и 3).

Таким образом, в работе показано, что красная и сине-зеленая полосы фотолуминесценции карбонизированного пористого кремния фиксируются в области 1.8 и 2.4 eV, независимо от условий карбонизации и соответственно размеров нанокристаллитов Si и 3C-SiC. Изменение размеров нанокристаллитов было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и зондовой туннельной микроскопии.

Предложена интерфейсная модель фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния (рис. 3). Модель представляет собой структуру  $\text{SiO}_2\text{--SiO}_x\text{--Si--(3C-SiC)--Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}\text{--SiO}_2$ , включает в себя гетеропереход нанокристаллитов  $p\text{-Si--}p\text{-SiC}$  и интерфейсные слои  $\text{SiO}_x$  и  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}$ , в которых происходит излучательная аннигиляция носителей заряда. Стехиометрия интерфейсного слоя  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_{1-x-y}$  определена при помощи количественного Оже-анализа тестового образца — карбонизированного монокремния.

## Список литературы

- [1] *Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // Appl. Phys. Rev. 1997. V. 82 (3). N 1. P. 909–965.
- [2] *Fuchs H.D., Stutzmann M., Brandt M.S.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 11. P. 8172–8189.
- [3] *Kanemitsu Y., Ogawa T., Shiraiishi K.* et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 7. P. 4883–4886.
- [4] *Qin D.G., Song H.Z., Zhang B.R.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 4. P. 2548–2555.
- [5] *Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Mikov S.N.* et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 7/8. P. 155–162.
- [6] *Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Nagornov Yu.S.* et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. N 7/8. P. 47–52.
- [7] *Костишко Б.М., Миков С.Н., Нагорнов Ю.С.* и др. // Изв. вузов. Электроника. 1999. В. 6. С. 5–11.
- [8] *Deak P., Rosenbauer M., Stutzmann M.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2531–2534.
- [9] *Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Nagornov Yu.S.* et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 11/12. P. 1–6.
- [10] *Костишко Б.М., Нагорнов Ю.С., Атажанов Ш.Р.* и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 17. С. 74–81.
- [11] *Атажанов Ш.Р., Костишко Б.М., Горелик В.С.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. В. 6. С. 1–4.
- [12] *Костишко Б.М., Антолонов С.В., Костишко А.Е.* и др. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2001. В. 1. С. 38–43.
- [13] *Galiy P.V., Lesiv T.I., Monastyrskii L.S.* et al. // Thin Solid Films. 1998. V. 318. P. 113–116.