

©1995 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.М.Данишевский, В.Б.Шуман, А.Ю.Рогачев, П.А.Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 14 декабря 1994 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Образцы пористого карбида кремния, изготовленные анодным травлением исходных кристаллов $6H$ -SiC n -типа проводимости, исследованы методами инфракрасного отражения, комбинационного рассеяния, импульсной и непрерывной фотolumинесценции. В пористом слое обнаружена фаза β -SiC, и сделана попытка найти корреляцию между объемом этой фазы и амплитудой широкой полосы непрерывной красно-зеленой фотolumинесценции, возникающей в пористом слое. Выяснено, что образцы, изготовленные в разных условиях, представляют собой две группы: в одной из них упомянутая корреляция, по-видимому, существует, а в другой она полностью отсутствует. Высказано предположение, что причиной интенсивной фотolumинесценции во второй группе образцов являются некие центры (дефекты), возникающие при травлении.

1. Пористые полупроводниковые материалы привлекли к себе внимание в последнее время вследствие возможности получения весьма эффективной фотolumинесценции (ФЛ), причем более коротковолновой по сравнению с исходным кристаллом благодаря появлению в пористом материале квантово-размерных эффектов. Другое направление их использования — в качестве изолирующих элементов в различных полупроводниковых приборных структурах.

Особенно широко в этой связи исследуется кремний, однако начинают появляться работы и на других полупроводниковых материалах. Что касается карбида кремния, то для него оба указанных направления применения являются актуальными, так как этот материал широко используется для светодиодных матриц, а в последнее время и в высокотемпературной микроэлектронике.

Карбид кремния — непрямозонный полупроводник, и квантовый выход люминесценции у него довольно мал ($\sim 10^{-4}$). Поэтому создание наноразмерной структуры в этом материале должно приводить к существенному увеличению квантового выхода, а также расширению спектрального диапазона ФЛ в коротковолновую область. Первые работы

в данном направлении появились в 1993–1994 гг. [1,2]. Аналогично пористому кремнию пористый карбид кремния приготавливался методом анодизации в водных или водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты. В работах [1,2] изучалась микроструктура полученного материала, а также спектры фотолюминесценции. Характерное увеличение эффективности выхода ФЛ для пористых слоев, полученных на основе кристаллов $6H$ -SiC n -типа проводимости, наблюдалось в широкой полосе, $2.0 \div 2.6$ эВ. Скажем, при комнатной температуре это возрастание ФЛ достигало 2 и более порядков. В исходных кристаллах SiC похожая полоса примесной ФЛ наблюдается часто, и она связывается с наложением полос «борной» люминесценции с максимумом на 2.14 эВ и «дефектной» люминесценции с максимумом на 2.35 эВ. Авторы [1,2] не приводят какой-либо модели, объясняющей столь существенное увеличение квантового выхода ФЛ в указанном спектральном диапазоне. В работе [3] несколько позже были также получены аналогичные данные по ФЛ пористого SiC. Авторы [3] обращают внимание на сходство полученных спектров со спектрами пористого кремния и делают предположение о том, что при электролитическом травлении SiC происходит образование люминесцирующих химических соединений с участием кремния. Помимо указанных работ мы хотели бы упомянуть доклад на конференции MRS-94 (Бостон, США), в котором исследованы структурные, электрические и фотолюминесцентные свойства пористого карбида кремния, созданного на базе кристаллов SiC различных политипов.¹ В указанной работе проводилось также исследование влияния отжига в кислороде ($T = 700^\circ\text{C}$) на фотолюминесцентные характеристики пористого SiC. Авторы отмечают роль так называемой «дефектной» люминесценции, но, кроме того, высказывают предположение о том, что природа наблюдаемой ФЛ связана с некой избыточной фазой, которая появляется на поверхности SiC при травлении его в растворе HF.

2. В настоящей работе проводилось исследование образцов пористого карбида кремния методами колебательной спектроскопии (инфракрасное (ИК) отражение, комбинационное (рамановское) рассеяние), время-разрешенной импульсной ФЛ и непрерывной ФЛ при возбуждении излучением с энергией кванта, существенно меньшей ширины запрещенной зоны.

Образцы были изготовлены на базе обычных кристаллов $6H$ -SiC, полученных методом Лели, n -типа проводимости с концентрацией электронов $n \approx (1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ путем анодного травления в водном или водно-спиртовом растворе HF с ультрафиолетовой подсветкой области травления. Данные по травлению приведены в таблице.

3. Создание пористой структуры приводит к существенным изменениям фоновного спектра кристалла. На всех приведенных образцах нами изучались спектры ИК отражения. Измерения проводились на спектрометре ИКС-29. На рис. 1 показаны спектры отражения пористых слоев и исходных кристаллов SiC для двух образцов по-разному приготовленных (см. таблицу), измеренные в одинаковых условиях. Наибольшие изменения в спектрах пористых слоев появляются в окрестности частоты LO -фонона ($\approx 970 \text{ см}^{-1}$). Здесь полоса от-

¹ Доклад представлен группой сотрудников Университета Линчепинга (Швеция): авторы — А.О.Konstantinov, I.Harris, A.Henry, E.Janzen.

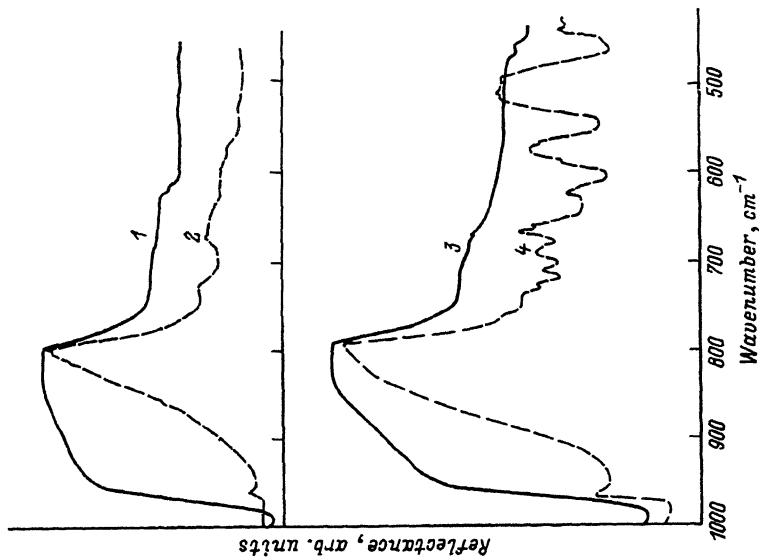


Рис. 1. Спектры отражения исходных кристаллов и пористых слоев SiC. Образцы: 1 — исходный Ш7, 2 — пористый Ш7, 3 — исходный Ш11, 4 — пористый Ш11.

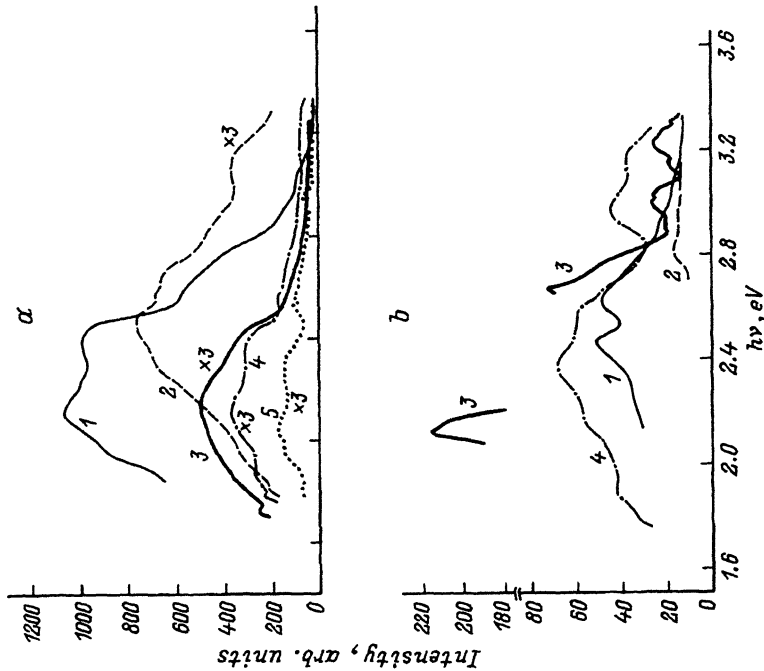


Рис. 2. Спектры импульсной фотолюминесценции пористого слоя (а) и исходного кристалла (б). $h\nu_{ex} = 3.68$ эВ, $T = 85$ К. Образцы: 1 — Ш11, 2 — Ш7, 3 — Ш6, 4 — Ш5, 5 — Ш9.

Номер образца	Состав раствора	Плотность тока, мА/см ²	Время травления, мин
Ш5	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 1:1:2	34÷60	10
Ш6	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 1:1:2	60	45
Ш7	2.5% HF	30	30
Ш9	2.5% HF	14÷17	30
Ш11	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 1:1:2	30	30

ражения как-бы «проваливается», и вместо резкого нарастания остается лишь небольшой пичок. Относительно небольшой (до 25%) провал в спектре ИК отражения шероховатой поверхности пленок SiC был предсказан в работе [4]. Однако в нашем случае указанный эффект более значителен. Другой особенностью спектров отражения пористых слоев оказывается появление некой структуры в более длинноволновой области справа от края полосы, определяющего частоту TO -фонона. Мы не думаем, что это есть проявления интерференции, так как в указанном случае подобные особенности должны были бы проявиться и в других интервалах спектра отражения, чего в действительности не наблюдается.

4. На образцах измерялись также спектры импульсной фотолюминесценции. В качестве источника возбуждения использовался импульсный азотный лазер (длительность импульса $t_i \approx 10$ нс) с энергией кванта излучения $h\nu_{ex} = 3.68$ эВ. Такое излучение проникает в толщу кристаллического $6H$ -SiC примерно на глубину 8 мкм. Толщины пористых слоев были не менее $10 \div 15$ мкм, но коэффициент поглощения в пористых образцах SiC не измерялся. ФЛ измерялась в геометрии «на отражение» с углом падения не более 30° . Регистрация сигналов ФЛ осуществлялась с помощью двойного монохроматора ДФС-12 и фотоумножителя ФЭУ-79 с небольшой нагрузкой в момент максимума измеряемого импульса ФЛ со стробирующим импульсом 4 нс. В отдельных спектральных точках измерялась кинетика спада ФЛ. На рис. 2,а приведены спектры ФЛ пересчитанных выше пористых образцов, измеренные при температуре 85 К. На рис. 2,б показаны спектры исходных кристаллов при той же температуре. Из приведенных данных видно, что для образцов Ш5 и Ш11 (см. таблицу) имеется значительное возрастание квантового выхода ФЛ в спектральном диапазоне $2.0 \div 2.5$ эВ. Для образца Ш7 наиболее сильное излучение появляется в интервале $2.3 \div 2.7$ эВ, но есть еще и достаточно широкий пик с максимумом на 3.07 эВ. Возрастание сигнала ФЛ при переходе от непористой части образца к пористой для образца Ш11 при 85 К в максимуме спектральной полосы составляет 25, а для $T = 300$ К это отношение увеличивается до 250.

С целью выяснения причин такого значительного нарастания квантового выхода ФЛ в пористых образцах нами измерялась кинетика ФЛ в нескольких спектральных точках в окрестности максимумов спектральных полос. Постоянные спада ФЛ τ_d (рис. 3) не превышали аналогичной величины для рассеянного возбуждающего излучения (с учетом реакции измерительной системы), т.е. $\tau_d < 12$ нс. Аналогичные результаты были получены и для исходных кристаллов, что не дает воз-

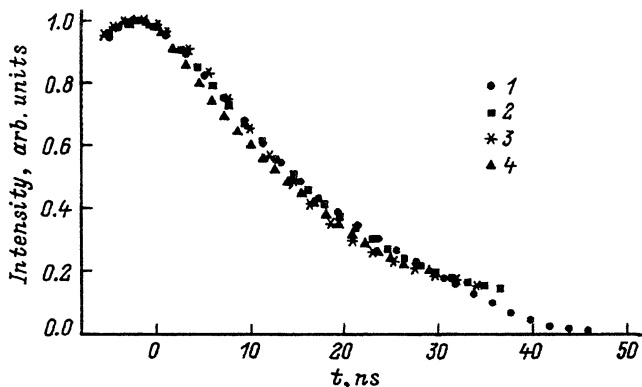


Рис. 3. Кинетика спада интенсивности ФЛ при импульсном возбуждении. $T = 85$ К. 1 — рассеянный свет лазера, $h\nu = 3.68$ эВ; 2 — образец Ш11, $h\nu = 2.243$ эВ; 3 — образец Ш7, $h\nu = 2.500$ эВ; 4 — образец Ш5, $h\nu = 2.256$ эВ.

возможности сделать вывод, изменялись ли времена жизни излучающих состояний в пористом слое относительно исходных значений. Малость времен жизни позволяет предположить, что излучение происходит из локализованных экситонных состояний.

5. Выше на основе данных ИК отражения было показано, что колебательный спектр кристалла при создании пористой структуры претерпевает существенные изменения. Более детально фононный спектр пористого слоя изучался с помощью рамановской спектроскопии. Поскольку измерения необходимо было проводить от пористого слоя SiC на кристалле $6H$ -SiC, прозрачных для возбуждающего излучения ($h\nu_{ex} = 2.41$ эВ), была использована геометрия скользящего падения лазерного луча на образец с поляризацией электрического вектора электромагнитной волны, ортогональной плоскости падения. В этом случае почти весь падающий свет отражается от образца и наблюдаемый рассеянный свет идет в основном с его передней поверхности. Измерения спектров комбинационного рассеяния выполнялись с помощью двойного дифракционного спектрометра ДФС-52 с фотоумножителем ФЭУ-79.

Фононный спектр кристалла $6H$ -SiC включает большой набор оптических и акустических колебаний различной симметрии. Пористый слой, как выяснилось, также имеет набор основных (наиболее сильных) колебаний исходного кристалла, хотя некоторые спектральные полосы существенно ослаблены в сравнении с подложкой и уширены. На рис. 4 показаны рамановские спектры подложки и пористого слоя в интервале частот, где для кристаллов $6H$ -SiC регистрируется акустический фонon симметрии E_2 . Видно, что для пористого слоя эта полоса заметно ослаблена и слегка уширена. Следует заметить, что этот акустический фонon наиболее сильно изменяется по частоте при переходе от политапа к политапу в кристаллах SiC, — на десятки обратных сантиметров. Следовательно, он в наибольшей степени связан с упаковкой атомных цепочек, определяющих структуру политапа. Ослабление данной полосы можно связать с нарушениями кристаллической структуры, разрывом таких цепочек и другими подобными явлениями, возникающими в процессе приготовления пористого слоя.

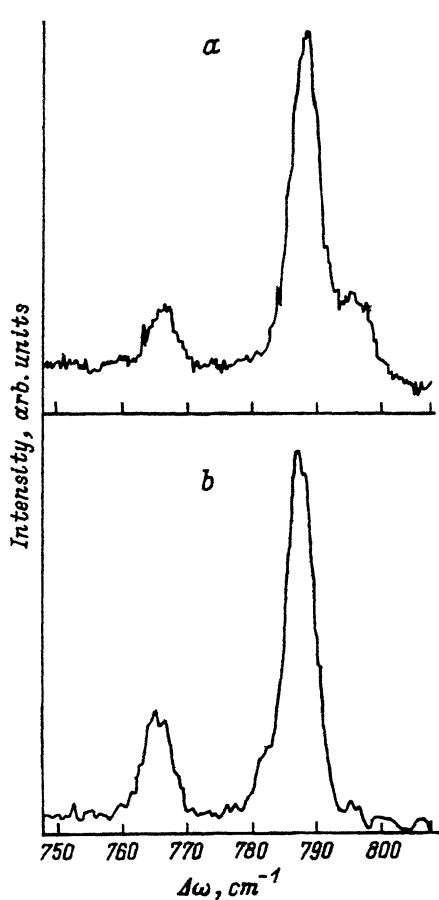
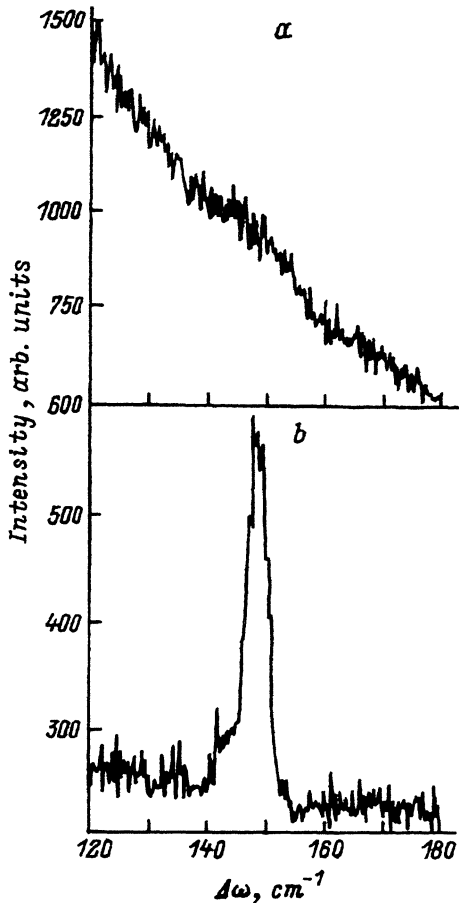


Рис. 4. Рамановские спектры пористого слоя (а) и исходного кристалла (b) SiC в области частот акустического фонона.

Рис. 5. Рамановские спектры пористого слоя (а) и исходного кристалла (b) в окрестности частот TO -фонона SiC. Образец Ш11.

На рис. 5 показана область рамановского спектра, где регистрируются поперечные оптические фононы в кристаллах SiC. Видно, что наряду с обычными для политапа 6H полосами 767 и 788 см^{-1} в рассеянии от пористого слоя возникает добавочная полоса 796 см^{-1} , характерная для кубического политапа β -SiC. Появление этой полосы, ее относительно небольшая ширина свидетельствуют о наличии в пористом слое кристаллических кластеров β -SiC.

Из других добавочных полос, которые нам удалось наблюдать, следует отметить зарегистрированную на образце Ш11 линию кристаллического кремния 522 см^{-1} (рис. 6,а). При этом полосы фононов карбида кремния 504 и 510 см^{-1} в спектре отсутствуют. Для других образцов кремниевая линия была очень слаба.

В рамановском спектре этого же образца (Ш11) имеется также весьма слабая довольно широкая полоса или, возможно, несколько частично перекрывающихся полос в окрестности 2100÷2140 см^{-1} (рис. 6,б), по-

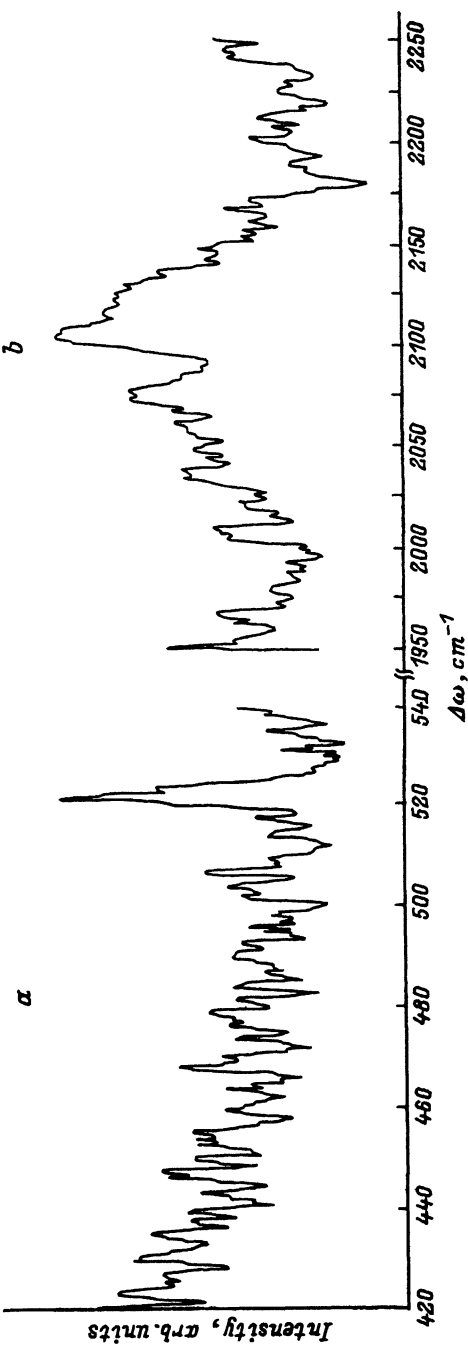


Рис. 6. Рамановский спектр пористого слоя в окрестности частот кремниевго фона (а) и в окрестности частот Si-H-колебаний (b). Образец Ш11.

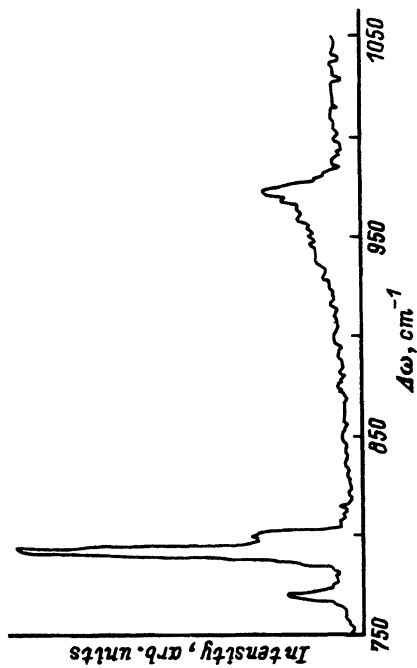


Рис. 7. Рамановский спектр пористого слоя в окрестности частот оптических TO- и LO-фононов SiC. Образец Ш11.

видимому, связанных с валентными колебаниями кремний-водородных связей. Аналогичные полосы обычно наблюдаются в пористом кремнии [5].

Следуя предположению группы Университета Липчинга (см. сн.¹), мы тщательно изучили спектральный интервал рамановского спектра, где могла бы проявиться избыточная углеродная фаза, однако таковой обнаружено не было.

Из основных фоновых полос SiC наибольшее изменение при создании пористой структуры испытывает LO-полоса. На рис. 7 приведен соответствующий участок рамановского спектра, полученного на образце Ш11. Указанная полоса сильно и неоднородно уширяется подобно тому, как это имеет место для нанокристаллического кремния. Полоса TO-фонона, наоборот, не сильно изменяется при изготовлении пористого слоя. Нам неизвестны какие-либо теоретические работы в этом направлении, касающиеся кристаллов SiC но, допуская аналогию с кремнием для которого подобные исследования выполнялись в ряде работ [6], можно сделать вывод, что как и в кремнии, полоса TO-фононов обусловлена основным ближним порядком, в то время как LO-фононная полоса зависит от промежуточного и частично дальнего порядка, которые в наибольшей степени искажаются при создании пористой структуры.

6. Для проверки того, не связано ли значительное возрастание красно-зеленых полос (2.0÷2.5 эВ) в спектрах импульсной ФЛ пористых образцов с появлением в пористом слое кластеров β -SiC, наряду с рамановскими спектрами TO-фононов в той же точке образца, на том же спектрометре и при той же самой энергии квантов возбуждения ($h\nu_{ex} = 2.41$ эВ), без изменения геометрии эксперимента измерялась фотолюминесценция в интервале спектра 2.084÷2.384 эВ, в котором можно было предполагать возможность наблюдения люминесценции

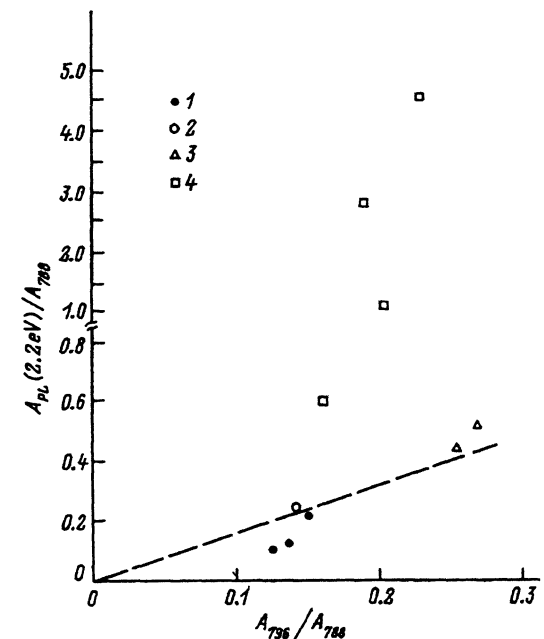


Рис. 8. Сопоставление относительных амплитуд непрерывной зеленой ФЛ $A_{PL}(2.2 \text{ eV})$ и полосы на 796 cm^{-1} в рамановском спектре (доли объема фазы β -SiC) A_{796} в пористом слое для различных образцов. A_{788} — амплитуда TO-полосы $6H$ -SiC. Образцы: 1 — Ш7, 2 — Ш9, 3 — Ш11, 4 — Ш5.

кластеров β -SiC. Следует сказать, что при использовании в эксперименте уровне интенсивности возбуждающего излучения (< 20 Вт/см²) никаких сигналов ФЛ от исходных кристаллов $6H$ -SiC не наблюдалось. Вместе с тем от пористой части кристаллов наблюдалась хорошо регистрируемая широкая бесструктурная полоса ФЛ, простирающаяся из красного диапазона спектра вплоть до ~ 2.36 эВ. Максимум ее находился за пределами измеряемого спектрального диапазона в красной области спектра. Регистрация всего спектрального интервала полосы не представлялась нам достаточно интересной и на данном этапе исследований не проводилась. На рис. 8 приведены данные, полученные из измерений рамановских спектров TO -фононов и спектров ФЛ. По горизонтальной оси отложено отношение амплитуд спектральных полос с максимумами на частотах 796 и 788 см⁻¹ для различных образцов пористого SiC и для разных точек одного и того же образца (ширины полос для этих точек различались слабо), по вертикальной оси — отношение амплитуд спектральных полос ФЛ при энергии кванта 2.2 эВ к амплитуде спектральной полосы 788 см⁻¹, измеренной на тех же образцах и в тех же точках. Видно, что для образцов Ш7, Ш9 и Ш11 можно говорить о корреляции указанных выше величин и, соответственно, делать заключения о связи наблюдаемой красно-зеленой ФЛ с появлением в пористом слое фазы β -SiC. Однако данные для образцов Ш5, Ш6 существенно выпадают из общего ряда и не подтверждают указанной корреляции.² Амплитуды непрерывной ФЛ для этих образцов оказались существенно большими, чем для остальных, при относительно небольшой доле фазы β -SiC. При импульсном возбуждении ($h\nu_{ex} = 3.68$ эВ), как видно из рис. 2, ФЛ была относительно невелика, причем в пределах временного разрешения экспериментальной установки она была практически безынерционна. Указанные факты заставляют нас предположить, что для каких-то центров, обуславливающих непрерывную красно-зеленую люминесценцию, энергия кванта возбуждения (2.41 эВ) близка к резонансной. По-видимому, в процессе приготовления пористого слоя в некоторых случаях существенно увеличивается концентрация таких центров, и это может дать альтернативную возможность объяснения (помимо вклада в ФЛ кластеров β -SiC) появления достаточно интенсивной непрерывной ФЛ.

7. В вышеупомянутой работе (см. сн.¹) отмечалось, что спектры ФЛ, полученной от образцов пористого SiC, сформированного на базе исходных кристаллов SiC разных политипов ($6H, 4H, 3C$), оказались подобными. Авторы обращают внимание на тот факт, что энергетические зазоры в исходных кристаллах отличаются на 0.8 эВ. Нам кажется, что в свете обнаружения в рамановских спектрах микрокристаллической фазы β -SiC ситуация объясняется достаточно просто: микроструктура политипов SiC такова, что она может быть представлена в виде фрагментов структуры β -SiC, уложенных в различные цепочки. Выше, обсуждая рамановские спектры в окрестности частоты акустического фонона, мы упоминали о том, что его существенное ослабление в случае пористого слоя по сравнению с исходным кристаллом свидетельствует о нарушении межслоевых связей, разрыве цепочек атомов

² Для образцов Ш5, Ш6 в импульсной ФЛ исходных кристаллов наблюдались значительные по амплитуде спектральные полосы, которые обычно связывают с «борной» и «дефектной» люминесценцией (рис. 2, b).

образовании, таким образом. фрагментов β -SiC. Конечно, для того чтобы такие фрагменты объединялись, выстраивая микрокристаллические кластеры, необходимо допустить для атомов (или молекул SiC) возможность перескоков. В толще кристалла (в мостиках между порами) такой перескок слишком маловероятен. Однако он мог бы, на наш взгляд, осуществляться у поверхностей пор. Поверхность пористого слоя очень велика, и это может обуславливать достаточно большой объем фазы β -SiC.

Следует отметить, что при росте пленок карбида кремния даже на подложках гексагональных политипов (6H, 4H) при не слишком высоких температурах зачастую вырастают микроскопические области β -SiC. Следовательно, энергетически этот процесс выгоден, что подтверждает заключения, приведенные выше.

Тот факт, что излучающая фаза находится на поверхности пористого слоя, подтверждается экспериментами (см. сн.¹), в которых проводилось окисление пористых слоев SiC в атмосфере кислорода при температуре 700 °С. После указанной процедуры излучение ФЛ полностью исчезало, но оно частично восстанавливалось в результате последующего получасового травления окисленного материала в HF.

Предположение авторов работы [3] о возможном вкладе в наблюдаемую ФЛ молекулярных соединений кремния полностью исключить нельзя, так как на образце Ш11 в спектре рамановского рассеяния все-таки была обнаружена линия свободного кремния, но для других образцов, том числе и Ш5, Ш6, она практически не наблюдалась. Кроме того, полоса 522 см⁻¹, наблюдавшаяся для образца Ш11, довольно узка (≈ 6 см⁻¹), что указывает на достаточно большой размер кремниевых кластеров и, следовательно, отсутствие квантово-размерных эффектов. Поэтому маловероятно, что указанный механизм является существенным.

8. Интересно, что для образца Ш7 непрерывная красно-зеленая ФЛ оказалась весьма слабой (также малым оказался и относительный объем фазы β -SiC, определенный из рамановских спектров), а максимум импульсной ФЛ сдвинут существенно в область более высоких энергий, причем имеется еще более коротковолновая полоса (с максимумом на 3.07 эВ). При этом амплитуда импульсной ФЛ пористого слоя превышает таковую для исходного кристалла более чем в 20 раз при $T = 85$ К. Указанные факты, по-видимому, можно связать с проявлением квантово-размерных эффектов в примесной ФЛ.

9. Таким образом, в данной работе на основании изучения фоновых спектров и фотолюминесцентных свойств пористого карбида кремния, изготовленного на основе кристаллов 6H-SiC n -типа проводимости, сделаны выводы о появлении в пористом слое фазы кубического политипа β -SiC и еще каких-то рекомбинационных центров (дефектов), определяющих большую непрерывную ФЛ в некоторых образцах. Более точная их идентификация требует дальнейшего исследования.

Авторы признательны Е.Г.Гук за помощь и В.Е.Челнокову за поддержку и обсуждение.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (95-02-04115-а) и при частичной поддержке Министерства обороны США.

- [1] J.S. Shor, I. Grimberg, Ben-Zion Weiss, A.D. Kurtz. Appl. Phys. Lett., **22**, 2836 (1993).
- [2] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura, Y. Kanemitsu. Appl. Phys. Lett., **64**, 226 (1994).
- [3] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. Письма ЖЭТФ (1995).
- [4] R.T. Holm, P.H. Klein, E.R. Nordquist. J. Appl. Phys., **60**, 1479 (1976).
- [5] S.-L. Zhang, X. Wang. K.-S. Ho. J. Appl. Phys., **76**, 3016 (1994).
- [6] Дж. Люковски, Н. Поллард. В сб.: *Физика гидрогенизированного аморфного кремния* (1988) вып. 2, с. 377.

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of a porous silicon carbide by methods of vibrational and luminescence spectroscopy

A.M.Danishevsky, V.B.Shuman, A.Yu.Rogachev, P.A.Ivanov

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

