

Интенсивная фотолюминесценция пористых слоев пленок SiC, выращенных на кремниевых подложках

© А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук, А.Ю. Рогачев

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

(Получена 3 июня 1996 г. Принята к печати 5 июня 1996 г.)

На пленках SiC, выращенных на кремниевых подложках, получены люминесцирующие пористые слои. В результате электролитического окисления пористых слоев интенсивность фотолюминесценции весьма существенно увеличивается. Спектр импульсной фотолюминесценции представляет собой ряд перекрывающихся полос в диапазоне от 1.8 до 3.3 эВ. Проведенные исследования исходных пленок SiC показали, что они являются нестехиометричными и сильно разупорядоченными, тем не менее интенсивность фотолюминесценции окисленных пористых слоев оказывается значительно более высокой, чем удается получить при соответствующей обработке кристаллов или кристаллических пленок SiC.

В работах [1–8] сообщалось о различных электрохимических способах получения пористых слоев SiC на основе кристаллов и кристаллических пленок SiC, выращенных на подложках 6H-SiC, исследованиях их структуры, фононных спектров и спектров фотолюминесценции (ФЛ). В частности, в [7,8] высказывалась гипотеза о том, что основное свечение возникает из приповерхностных слоев мелких пор, где в результате электрохимического травления происходит разрыв межслоевых связей в структуре кристалла 6H-SiC и образуются тонкие оболочки пор, состоящие из мелкодисперсной кубической фазы SiC. Вывод о наличии кубической фазы в пористом слое был сделан на основании спектров рамановского рассеяния, и в дальнейшем он был подтвержден прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями. Характер спектра ФЛ в этом случае определяется квантово-размерными эффектами в мелкодисперсной кубической фазе SiC. Интенсивность ФЛ пористого слоя увеличивалась до 200 ÷ 300 раз по сравнению с исходной при 300 К, но максимум в спектрах непрерывной ФЛ был, как правило, [2–6] в окрестности 2.4 ÷ 2.5 эВ, что для кристаллов 6H-SiC, на которых формировались пористые слои, соответствует области ФЛ с участием дефектов, что и послужило причиной объяснения в [5] наблюдаемого интенсивного свечения как связанного с резко увеличенной концентрацией дефектов в пористом слое. В спектрах импульсной разрешенной во времени ФЛ [8] максимум широкой полосы ФЛ смещался до 2.8 эВ, и при этом отчетливо наблюдалась некая структура полосы, что наряду с другими фактами подтверждает механизм, предложенный в [7,8].

В данной работе приводятся результаты экспериментов, проведенных на пленках SiC, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на кремниевые подложки диаметром 76 мм [9]. Рентгеновские измерения показали, что данные пленки не являлись монокристаллическими и состояли из разупорядоченных областей размером менее 10 мкм. В исходных пленках ФЛ практически не наблюдалась.

Для определения ширины запрещенной зоны и отсюда — политипа на данных пленках SiC (кремниевая подложка стравливалась) проводились измерения спектров пропускания в окрестности края поглощения. На рис. 1 приведены зависимости $(\alpha h\nu)^{0.5} = f(h\nu)$, где α — коэффициент поглощения, полученные на двух пленках разной толщины ($d = 3.5$ и 2.15 мкм). Следует, однако, отметить, что пленки различались не только толщиной, но и режимами осаждения. Из рисунка видно, что указанные зависимости достаточно хорошо могут быть аппроксимированы двумя прямыми с разными наклонами, из чего легко определяются характерные энергетические зазоры в области непрямого края поглощения. Они оказались равными ~ 1.88 эВ для образца Ш49 и ~ 1.76 эВ для образца Ш65. Столь малые даже для кубического SiC величины энергетических зазоров можно объяснить лишь тем, что пленки не только сильно разупорядочены, но также и нестехиометричны. Данный вывод в какой-то мере подтверждается тем, что при электрохимическом травлении и окислении, проводившихся с целью изготовления пористого люминесцирующего слоя, процессы травления и окисления на пленках проходили значительно быстрее, чем на кристаллах или кристаллических пленках SiC.

Проведенные измерения рамановского рассеяния (кремниевая подложка пленок стравливалась) подтвердили наличие в исследуемых пленках нанокристаллитов кремния (полосы 513 и 517 см $^{-1}$), а также не соответствующих стехиометрии связей кремния с углеродом (полоса 532 см $^{-1}$) [10]. Слабые полосы 791 и 955 см $^{-1}$, относительно близкая к энергии LO-фонона 3C-SiC полоса 971 см $^{-1}$ наблюдались в спектрах рамановского рассеяния для исходной пленки Ш65. Для образца Ш49 в окрестности указанной энергии наблюдались также три слабых частично перекрывающихся полосы — 908 , 928 и 955 см $^{-1}$. Очень слабая полоса TO-фонона 795 см $^{-1}$ также регистрировалась.

Тем не менее спектры инфракрасного (ИК) отражения, измеренные на исходных пленках (рис. 2,3), показали наличие фононной структуры, характерной для карбида

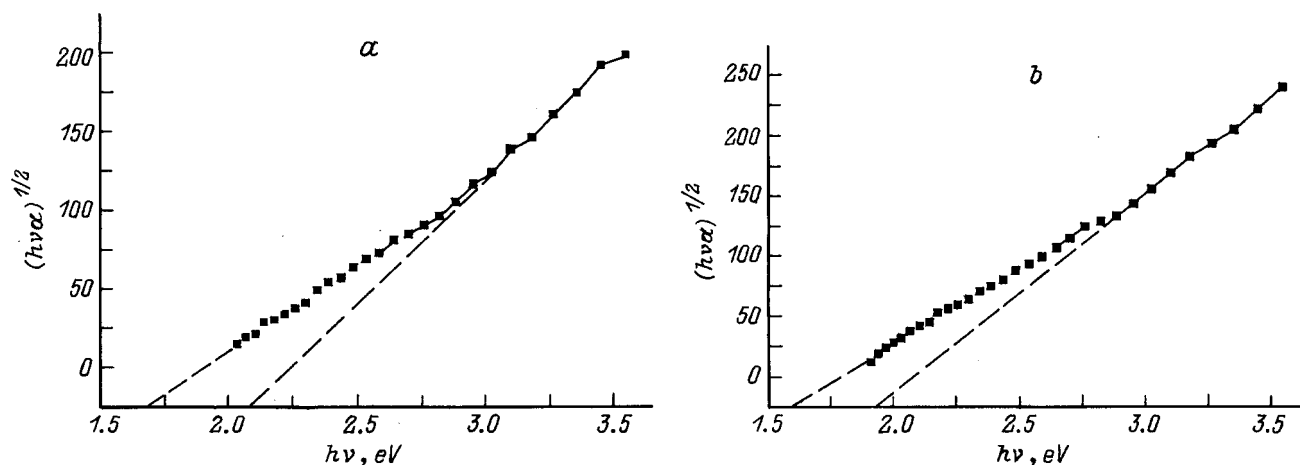


Рис. 1. Спектры краевого поглощения исследованных исходных пленок SiC, освобожденных от кремниевых подложек: *a* — образец Ш49, $d = 3.5$ мкм; *b* — образец Ш65, $d = 2.15$ мкм.

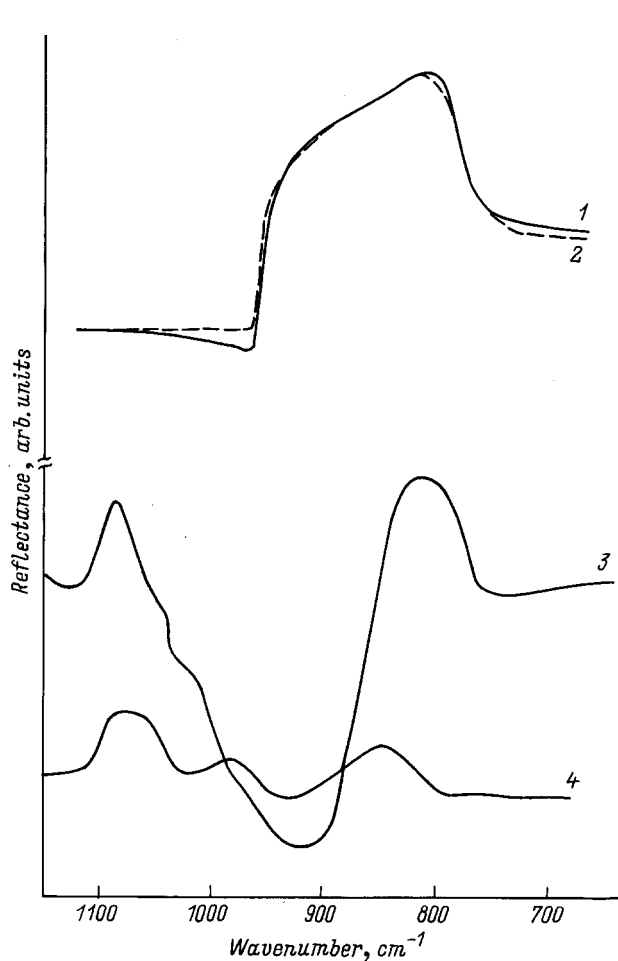


Рис. 2. Спектры ИК отражения пленок Ш65: 1 — исходный образец; 2 — пленка после анодного травления; 3 — пористая пленка, электрохимически окисленная в водном растворе HCl в течение 4 мин; 4 — пористая пленка, окисленная в течение 8 мин.

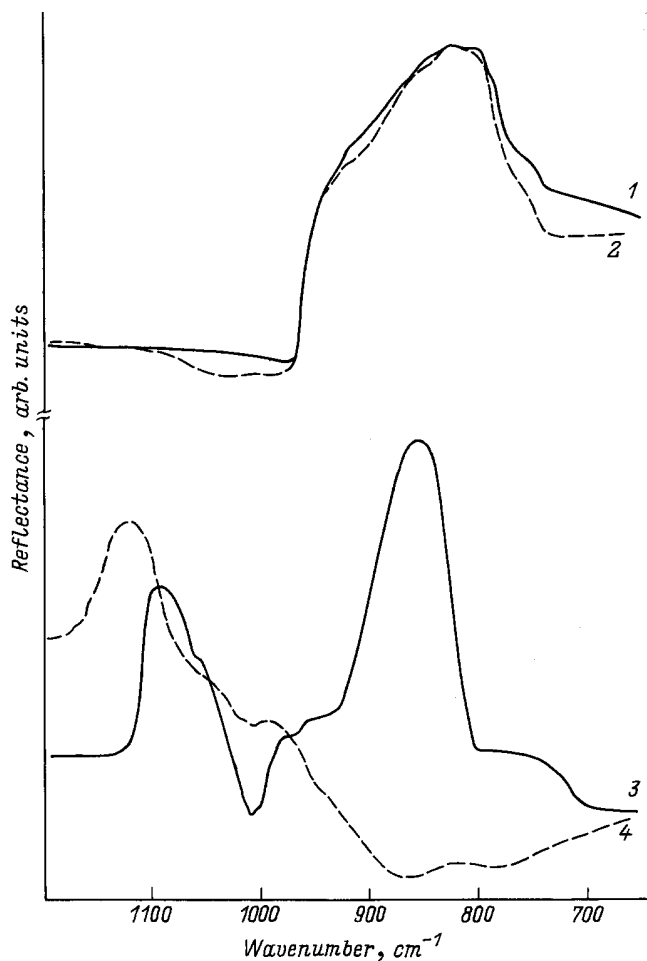


Рис. 3. Спектры ИК отражения пленок Ш49: 1 — исходный образец; 2 — пленка после создания пористого слоя; 3 — пористая пленка, окисленная в течение 6 мин; 4 — спектр отражения термического оксида SiO₂ на кремнии.

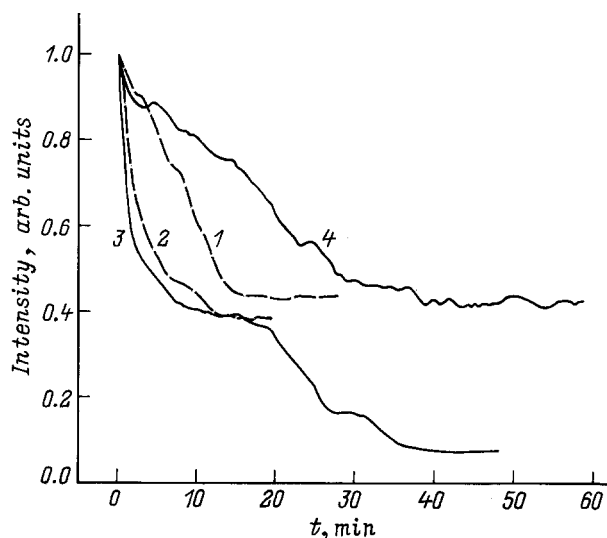


Рис. 4. Дegradационные характеристики ФЛ. 1, 2 — пленки Ш65, окисление 8 мин (1) и 4 мин (2); 3, 4 — пленки Ш49, окисление 6 мин (3) и 7 мин (4).

кремния. Для образца Ш49 спад полосы отражения в окрестности ТО-фона недостаточно резкий и имеется некая дополнительная слабая полоса в окрестности 860 см^{-1} . На рис. 2, 3 показаны также спектры ИК отражения от пористых и специально окисленных пористых слоев. Видно, что при создании пористого слоя спектры ИК отражения пленок изменяются относительно слабо. Вместе с тем окисление поверхности приводит к очень значительным изменениям структуры этих спектров. Край полосы отражения, соответствующий частоте ЛО-фононов, как бы "проваливается", кроме того, возникают полосы в окрестности $1080 \div 1100\text{ см}^{-1}$. На рис. 3 показан для сравнения спектр (кривая 4) ИК отражения от толстого (0.5 мкм) термического (полученного при 1100°C) окисла на кремнии. Там имеется полоса $\sim 1130\text{ см}^{-1}$. Отсюда, следует, что отмеченные выше полосы $1080 \div 1100\text{ см}^{-1}$ на исследовавшихся пленках SiC (спектры 3, 4 на рис. 2 и спектр 3 на рис. 3) соответствуют вероятнее всего нестехиометричному окислу, часто условно обозначаемому как SiO_x .

После создания на пленках Ш49, Ш65 пористого слоя (анодное травление в стандартной водно-спиртовой смеси с HF) при исследовании в люминесцентном микроскопе (Люмам Р-2) свечение образцов при 300 K практически не наблюдалось. Однако оно возникало после того, как с целью пассивации поверхности пористого слоя проводилось даже кратковременное ($1 \div 2\text{ мин}$) электролитическое окисление образцов (в водном растворе соляной кислоты), и оно очень заметно усиливалось с увеличением времени окисления¹. При этом было замечено, что поверхность пористого слоя имеет зернистую структуру,

¹ Окисление проводилось и на пористых слоях, полученных на основе монокристаллических пленок $6H\text{-SiC}$, но в этом случае оно оказалось гораздо менее эффективным.

причем наиболее интенсивное свечение наблюдалось от границ зерен (двойников) с размерами $10 \div 15\text{ мкм}$. По интенсивности оно существенно превосходило свечение пористых слоев, полученных на кристаллах или кристаллических пленках SiC, и приближалось по яркости к свечению лучших образцов пористого кремния. При этом в отличие от того, что наблюдалось на кремнии, свечение было бело-голубым.

Под действием интенсивного ультрафиолетового (УФ) излучения импульсного лазера ФЛ полученных слоев весьма медленно деградировала до определенного значения, если удавалось получить достаточно плотный окисел. Количественные измерения скорости деградации ФЛ проводились при температуре $T = 90\text{ K}$ и возбуждении излучением импульсного азотного лазера с энергией фотона $h\nu = 3.68\text{ эВ}$, длительностью импульса $t_i = 10\text{ нс}$, частотой повторения импульсов $f = 50\text{ с}^{-1}$, интенсивностью $\sim 10^6\text{ Вт/см}^2$. На рис. 4 приведены зависимости интенсивности ФЛ в окрестности спектрального максимума поосы, измеренной в момент времени, соответствующий максимуму импульса ФЛ от времени. Максимальные интенсивности ФЛ здесь приведены к единому значению, чтобы сопоставить скорости деградации ФЛ при разных длительностях окисления образцов.

При увеличении времени электрохимического окисления в некоторых пределах интенсивность ФЛ существенно возрастала, а скорость ее деградации под действием УФ излучения лазера значительно уменьшалась. При этом для образца Ш49 с большим энергетическим зазором (более стехиометричная пленка) скорость деградации при тех же режимах окисления оказалась ниже и интенсивность ФЛ меньше, чем для образца Ш65.

Увеличение интенсивности ФЛ пористого слоя при создании более плотного и более стехиометрического окисла связано, естественно, с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Скорость деградации ФЛ определяется скоростью увеличения плотности состояний в запрещенной зоне полупроводника на его границе с окислом под действием УФ излучения. Процессы такого рода для границы Si-SiO₂ рассматривались неоднократно [11,12]. Предлагались различные модели образования дефектов. Все они так или иначе связывают этот процесс с наличием водорода вблизи границы и разрушением УФ излучением кремний-водородных связей. На всех пленках, исследовавшихся нами после создания пористого слоя, полосы кремний-водородных связей ($\sim 2070\text{ см}^{-1}$) также наблюдались в спектрах рамановского рассеяния. Поэтому можно предполагать, что процессы создания дефектов в окрестности интерфейса на наших образцах в значительной степени аналогичны исследованным на структурах Si-SiO₂.

На рис. 5 показаны спектры импульсной время-разрешенной ФЛ, полученные при $T = 90\text{ K}$ с возбуждением от импульсов излучения азотного лазера в моменты времени, соответствующие ее максимальному значению. Интенсивность возбуждения $\sim 10^6\text{ Вт/см}^2$. Для того

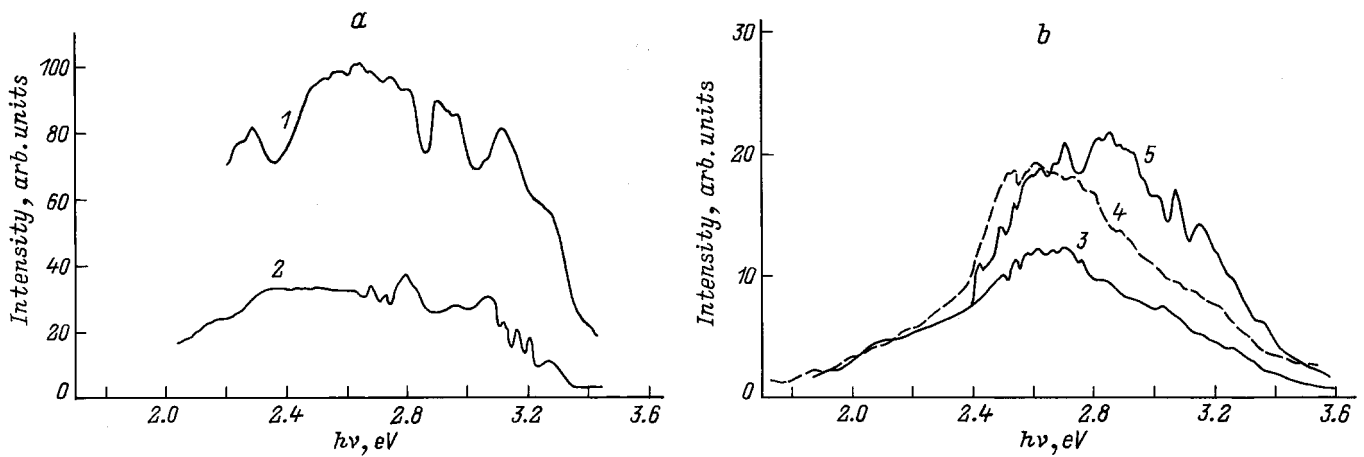


Рис. 5. Спектры импульсной разрешенной во время ФЛ. *a* — пленки Ш65, окисление 8 мин (1) и 4 мин (2). *b* — пленки Ш49, окисление 6 мин (3), 7 мин (4), 9 мин (5); спектр 5 получен при интенсивности возбуждения в 3 раза меньшей, чем в 1–4.

чтобы уменьшить проявление в спектрах нестационарных эффектов деградации, образцы перед измерением подвергались воздействию лазерного излучения в течение времени, необходимого для того, чтобы выйти на приблизительно стационарный участок деградационной характеристики. Для образца Ш49 это время составляло 40 мин, а для образца Ш65 15 мин.

На рис. 5, *a* показаны два спектра ФЛ, полученные от пористых слоев (Ш65) с различными длительностями окисления (4 и 8 мин). В спектрах наблюдается ряд широких частично перекрывающихся полос, охватывающих область от красного до ближнего ультрафиолетового излучения (~ 3.5 эВ). На рис. 5, *b* показаны два спектра ФЛ (3, 4) для слоев Ш49 с различным временем окисления (6 и 7 мин), полученных в аналогичных условиях, и спектр 5, измеренный при уменьшенной в 3 раза интенсивности возбуждения. В последнем случае длительность окисления составляла 9 мин.² Излучение этих слоев слабее, и максимумы его локализованы в окрестности $2.5 \div 2.95$ эВ. "Хвосты" УФ люминесценции здесь также имеются, но они слабее по сравнению с максимальными значениями, чем это имеет место для спектров 1, 2 (рис. 5, *a*). Интересно, что, несмотря на различный характер приведенных спектров, большинство проявляющихся в них особенностей совпадает по энергии. Этот факт, а также наличие фиолетового и УФ участков спектра ФЛ достаточно убедительно свидетельствуют, что квантово-размерные эффекты оказывают определяющее влияние на характер излучательной рекомбинации в данных пористых слоях.

Возможное предположение о вкладе в УФ участок спектра ФЛ излучения окисла, покрывающего пористую поверхность слоев, опровергается тем фактом, что с увеличением времени окисления возрастает интенсивность

² Наличие окисла приводит к напряжениям в пленке, при более длительном окислении пленка отслаивается от подложки и вследствие своей хрупкости крошится.

свечения слоя почти во всем спектральном диапазоне. Некоторая асимметрия кривых 3, 4, 5 и подъем коротковолнового крыла полосы ФЛ с увеличением длительности окисления на рис. 5, *b* связаны, на наш взгляд, с тем, что при создании более толстого окисла уменьшается размер "мостиков" между порами и наблюдаемое поведение спектров может быть объяснено влиянием квантово-размерных эффектов.

Различное уширение спектров в коротковолновую сторону и различные интенсивности ФЛ для образцов Ш65 и Ш49, на наш взгляд, в первую очередь объясняются тем, что при создании пористого слоя процессы травления в указанных образцах осуществляются неодинаково. Сильнее, по-видимому, растравливается более нестехиометричный образец Ш65. У него получается

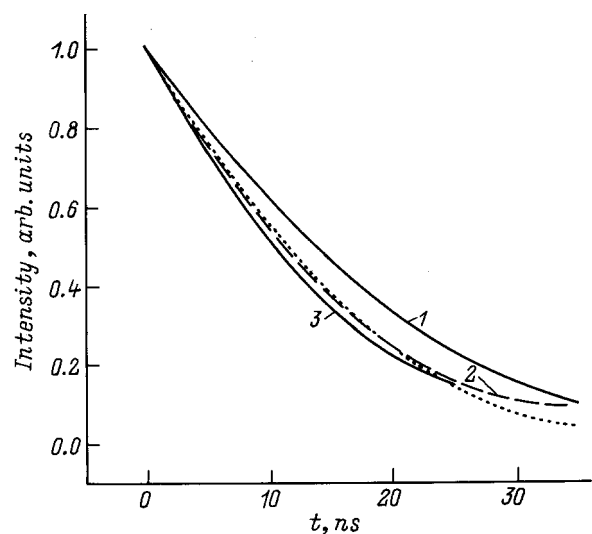


Рис. 6. Временные характеристики спада импульсов ФЛ. 1, 2 — пленки Ш65, окисление 8 мин (1) и 4 мин (2). 3 — пленка Ш49, окисление 7 мин. 4 — характеристика спада импульса рассеянного излучения лазера.

более развитая поверхность и более мелкие мостики между порами, что и определяет параметры ФЛ. По-видимому, процессы окисления на образцах Ш65 и Ш49 также осуществляются с разной скоростью, в связи с чем на образце Ш65 при тех же режимах и длительностях окисления может возникать более плотный окисел.

На рис. 6 показаны характеристики спада импульсов ФЛ, измеренные в тех же условиях, что и приведенные выше спектры. Там же для сравнения приведена аналогичная зависимость для рассеянного света (РС) лазера, измеренная в тех же условиях, чтобы показать временное разрешение системы регистрации. Видно, что на измеренном интервале времени указанные зависимости ФЛ и РС почти не различаются. Столь малые времена спада импульсов ФЛ и при этом высокая интенсивность свечения указывают на близнецовый характер излучательной рекомбинации, что также подтверждает модель объемной рекомбинации в малых по размеру изолированных кристаллитах или мостиках между порами, но вряд ли характерно для излучения окисла.

В заключение можно отметить, что в данной работе найдена перспективная и технологически простая система, на которой получена весьма интенсивная ФЛ с очень широким спектром. Показано, что с точки зрения излучательных характеристик она имеет преимущества по сравнению как с пористым кремнием, так и с пористым карбидом кремния, полученным на монокристаллическом SiC и, скорее всего, может быть изготовлена различными технологическими способами. Поскольку пленки осаждаются на стандартные кремниевые подложки, в случае получения эффективной электролюминесценции мы будем располагать источниками, формируемыми в режимах планарной кремниевой технологии.

Авторы выражают благодарность М.П. Щеглову за проведение рентгеновских измерений на одном из исходных образцов, а также В.Е. Челнокову за обсуждение и поддержку.

Данная работа выполнялась при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 95-02-04115 и гранта по теме "Наноструктуры в полупроводниках", а также при частичной поддержке Аризонского университета (США).

Список литературы

- [1] J.S. Shor, I. Grimberg, B.Z. Weiss, B.D. Kurtz. Appl. Phys. Lett., **62**, 2836 (1993).
- [2] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futaki, H. Mimura, Y. Kanemitsu. Appl. Phys. Lett., **64**, 226 (1994).
- [3] A.O. Konstantinov, C.I. Harris, E. Yanzen. Appl. Phys. Lett., **65**, 2699 (1994).
- [4] J.S. Shor, L. Bemis, A.D. Kurtz, M. Mcmillan, W.J. Choyke, I. Grimberg, B.Z. Weiss. In: *Silicon Carbide and Related Materials*, ed. by M.G. Spencer, R.P. Devaty, J.A. Edmond, M. Asifkhan, R. Kaplan, M. Rahman [Inst. Phys. Conf. Ser. N 137 (IOP, Bristol, 1993) p. 193].
- [5] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **21**, 64 (1995).
- [6] A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris, E. Janzen. Appl. Phys. Lett., **66**, 2250 (1995).
- [7] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. ФТП, **29**, 2122 (1995).
- [8] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, Е.Г. Гук, П.А. Иванов, А.А. Мальцев. ФТП, **30**, 1064 (1996).
- [9] И.М. Баранов, Н.А. Белов, В.А. Дмитриев, Н.Г. Иванова, Т.С. Кондратьева, И.П. Никитина, В.Е. Челноков, В.Ф. Шаталов, Р.Н. Эрлих. Письма ЖТФ, **15**, вып. 12, 50 (1989).
- [10] Pham. V. Huong. Diamond and Related Mater., **1**, 33 (1991).
- [11] K.G. Druif, J.M.M. de Nijs, E. van der Drift, E.H.A. Granneman, P. Bulk. J. Appl. Phys., **78**, 306 (1995).
- [12] K.G. Druif, J.M.M. de Nijs, E. van der Drift, E.H.A. Granneman, P. Bulk. J. Appl. Phys., **79**, 1505 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

An intense photoluminescence of porous layers in SiC films grown on silicon substrates

A.M. Danishevskii, V.B. Shuman, E.G. Guk, A.Yu. Rogachev

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