

06;07;12

Гетероструктурные эффекты в карбонизированном пористом кремнии

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

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 12 июля 1999 г.

Представлены результаты исследований изменения спектров фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния после анодной поляризации в окислительном электролите. Обнаружено существенное увеличение интенсивности сине-зеленой полосы излучения, которое объясняется изменением параметров гетероструктуры кремний-карбид кремния. Кроме этого, показано, что карбонизированный пористый кремний обладает эффективной электролюминесценцией в окисляющем электролите.

Перспективы развития микро-и оптоэлектроники определяются в значительной степени разработкой новых, совместимых с кремниевой технологией объектов. Одним из таких объектов должен был стать пористый кремний (ПК). Однако до сих пор на его основе не удалось создать конкурентно-способных светоизлучающих приборов. Это связано, во-первых, с неустойчивостью параметров ПК [1,2], которые существенно зависят от условий формирования, хранения и эксплуатации образцов. Другим сдерживающим фактором явилась низкая эффективность светодиодов с использованием ПК. В случае структур с твердотельными электродами она, как правило, не превышает $10^{-3}\%$ [3]. Электролюминесценция ПК в электролите имеет значительно большую (на два-три порядка [4]) эффективность за счет амбиполярной инжекции и более полного контакта жидкости с поверхностью квантовых нитей. Но из-за краткого времени свечения, сложности и громоздкости конструкции этот способ не может быть широко применим на практике. С другой стороны, его можно использовать для модификации свойств пористых светоизлучающих структур.

Данная работа посвящена исследованию изменения спектров фотолюминесценции (ФЛ) карбонизированного пористого кремния (КПК) [5,6] после анодной поляризации в окислительном электролите.

Для исследований использовались образцы КПК, подготовленные по следующей технологии. Первоначально на пластине, легированной фосфором ($\rho = 32 \Omega \cdot \text{cm}$), по стандартной технологии в процессе электрохимического травления формировался 30-микронный слой пористого кремния. Время электрохимического травления составляло 40 min при плотности тока 20 mA/cm^2 . При указанных режимах электрохимическое травление происходило на верхней области подъема вольт-амперной характеристики кремний-электролит, и в соответствии с данными [7] формировались поры первого типа морфологии. Затем образцы ПК отжигались в углеродосодержащей среде, с одновременным легированием атомами P или Ga [5,6]. Легирование фосфором производилось из газообразного источника P_2Cl_5 до концентрации $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и из твездотельного источника галлием до концентрации $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Спектры фотолюминесценции ПК непосредственно после карбонизации представлены на рис. 1 линиями 1 и 3. По результатам исследований, приведенным в работах [5,6], в процессе высокотемпературной карбонизации при используемых технологических параметрах в пористом кремнии образуются квантовые точки карбида кремния кубической модификации (3C-SiC). Подтверждения этому получены при помощи рентгенодифракционных и КР-спектров, а также по данным электронной Оже-спектроскопии о модификации плотности состояний валентной зоны КПК. Поэтому наличие двух спектральных линий ранее объяснялось независимой излучательной рекомбинацией электрон-дырочных пар в квантово-размерных кремниевых и карбидкремниевых кристаллитах. Первый из указанных механизмов ответствен за длинноволновую ФЛ с длиной волны в области $\lambda = 680-705 \text{ nm}$, а второй — за коротковолновую полосу излучения с $\lambda = 500-510 \text{ nm}$.

На КПК проводились исследования жидкостной электролюминесценции. Для этого образцы анодно поляризовались в электролите, состоящем из 42% H_2SO_4 , 18% ацетона и 40% H_2O при плотностях тока 50 mA/cm^2 . Ацетон добавлялся для улучшения смачиваемости поверхности и уменьшения сопротивления ячейки [4]. В результате наблюдалась деградирующая, с характерными временами порядка минут, голубая электролюминесценция. При этом структура поверхности образцов КПК после анодной поляризации существенно изменялась. В первую очередь, это отмечалось по изменению цвета поверхности и, кроме этого, по 60–70-кратному увеличению размеров характерных прямоугольных образований на поверхности образца.

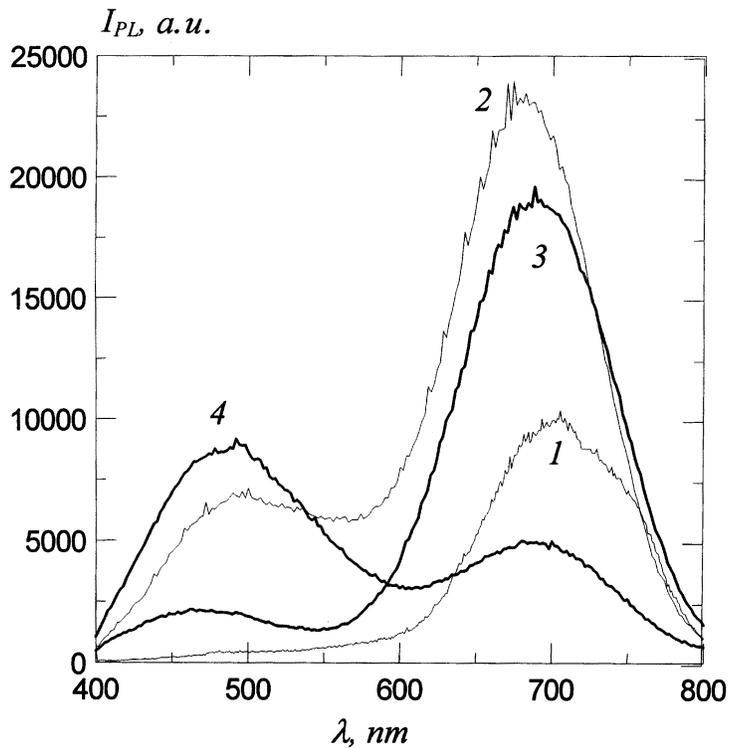


Рис. 1. Спектры ФЛ ПК, карбонизированного при 1000°C в течение 2 min, и легированного Р (1 и 2), а также карбонизированного при 1200°C в течение 4 min и легированного Ga (3 и 4). Линиям 2 и 4 соответствуют спектры ФЛ КПК после 30-минутной электрохимической обработки.

Очевидная модификация структуры пористого слоя, произошедшая в процессе электрохимической обработки, существенным образом сказалась на спектрах ФЛ КПК, представленных на рис. 1 линиями 2 и 4. Как видно, в случае образцов, легированных Р, наблюдается значительное увеличение интенсивности ФЛ сине-зеленой линии, которая на исходных образцах была практически неразличима. Оказалось, что полученные спектры ФЛ КПК достаточно хорошо описываются суммой

двух гауссоид:

$$I_{PL} = A_{GB} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{GB})^2}{2\sigma_{GB}^2}\right) + A_R \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_R)^2}{2\sigma_R^2}\right), \quad (1)$$

где A , λ , σ — амплитуда, положение и дисперсия синие-зеленой (обозначена индексом GB) и красной (индекс R) линий соответственно.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) показали, что соотношение амплитуд красной и синие-зеленой линий образцов, легированных фосфором, после анодной поляризации уменьшилось в пять раз. Спектры образцов, легированных Ga, претерпели еще более существенное изменение. Интенсивность коротковолновой линии после обработки стала в 2 раза больше, чем длинноволновой.

Наблюдаемые изменения спектров ФЛ КПК, по нашему мнению, объясняются тем, что при карбонизации квантовые точки $3C-SiC$ образуют с остовами квантовых нитей кремния гетеропереходы, изображенные на рис. 2. Очевидно, что при легировании образцов в процессе карбонизации атомами P образуются изотипные $n-n$ -гетеропереходы, а при легировании Ga — изотипные $p-p$ -гетеропереходы (рис. 3). В последнем случае дырочная проводимость кремниевых областей, прилегающих к квантовым точкам карбидкремниевой фазы, обусловлена перекомпенсацией легирующей примеси.

В результате образования области пространственного заряда (ОПЗ) фотолюминесценция в областях, удаленных от нее на расстояния, меньшие диффузионной длины неосновных носителей, будет определяться параметрами гетероперехода и, в первую очередь, величиной и направлением встроенного поля. Так как по данным комбинационного рассеяния

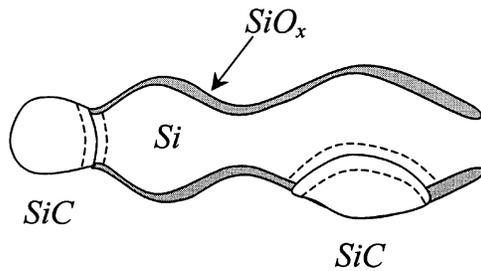


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая образование гетеропереходов в КПК. Пунктирной линией ограничены области пространственного заряда.

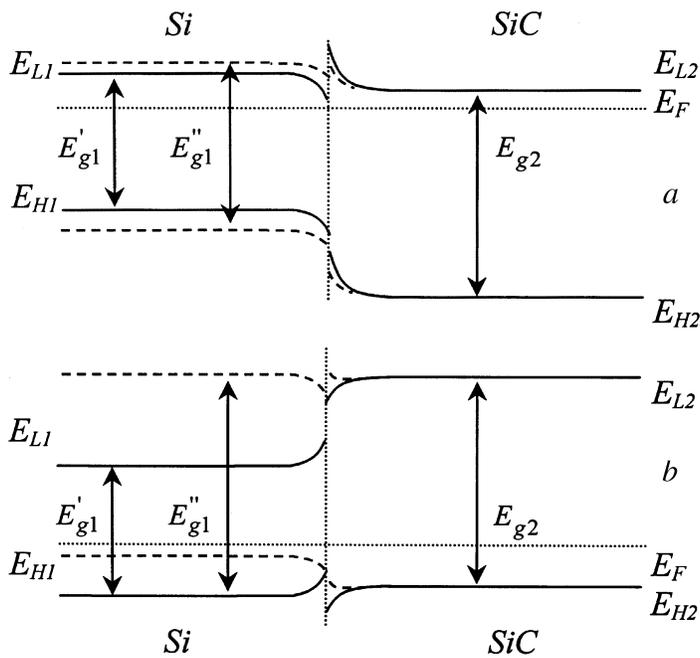


Рис. 3. Изменение профиля энергетических зон: *a* — *n-n*- и *b* — *p-p*-гетеропереходов в КПК при электрохимическом окислении кремния. Пунктирной линией указана структура после уменьшения размеров кремниевых нитей и соответственного увеличения ширины запрещенной зоны.

размеры кристаллитов карбида кремния в исследуемых образцах КПК составляют 45–52 μm , то в этом случае ФЛ из Si и SiC областей нельзя рассматривать независимо.

Действительно, в наноразмерных гетеропереходах (рис. 3) генерированная в SiC-фазе электрон-дырочная пара разделяется электрическим полем ОПЗ. В результате этого неосновные носители инжектируются в узкозонную область монокристаллического кремния. С противоположной стороны будет происходить инжекция основных носителей. Этот процесс приводит к тому, что количество актов излучательной рекомбинации, произошедших в кремниевых квантовых областях в единицу времени, увеличится, а в карбидкремниевых — уменьшится.

После электрохимической обработки КПК, которая происходила в сильном окислителе — серной кислоте, размеры нанокристаллитов кремния уменьшаются из-за образования окисла. Подтверждением этому является заметный (20–25 nm) сдвиг λ_R . Заметим, что при этом положение сине-зеленой линии практически не изменяется. В соответствии с результатами работы [8] наблюдаемое смещение максимума красной спектральной линии соответствует уменьшению размеров монокристаллических областей кремния от 9.0 до 8.0 nm. Такое изменение ширины запрещенной зоны и размеров кремниевых областей должно привести к модификации профиля энергетических зон гетероперехода, возможный вариант которого изображен на рис. 3. Приведенная штриховой линией зонная диаграмма построена в предположении, что кроме увеличения расстояния между положениями наинизшего вакантного (E_L) и наивысшего занятого (E_H) состояний в кремниевых нанокристаллитах происходит также смещение уровня Ферми. Последнее может происходить из-за изменения атомарного состава групп, пассивирующих стенки квантовых нитей, и, как следствие, изменения плотности состояний валентной зоны [9,10]. Представленная картина гетероструктуры (рис. 3) является упрощенной и построена при отсутствии заряженных состояний на границе раздела [11].

Модификация параметров $n-n$ -гетероперехода, изображенного на рис. 3, *a* приведет к уменьшению потока дырок, инжектируемых в кремниевую область, и увеличению интенсивности ФЛ сине-зеленой линии. Для $p-p$ -гетероперехода (рис. 3, *b*), по-видимому, реализуется ситуация, при которой положение уровня Ферми в Si сдвигается ниже уровня Ферми в SiC. Поэтому направление вектора напряженности электрического поля в ОПЗ меняется на противоположное. В таком случае генерируемые светом неосновные носители начинают инжектироваться из Si в SiC, и интенсивность красной линии становится меньше, чем интенсивность сине-зеленой.

Таким образом, в работе показано, что ФЛ КПК происходит в связанной системе, представляющей собой гетеропереходы квантово-размерных областей кремния и карбида кремния. Параметрами этих переходов можно управлять при помощи анодной поляризации в окислительном электролите. Тем самым представляется возможным модифицировать спектры фотолуминесценции карбонизированного пористого кремния. Кроме этого, в работе впервые наблюдалась эффективная электролюминесценция КПК.

Работа финансировалась грантами РФФИ 99–02–17903, ”Российские университеты — фундаментальные исследования” и Госкомвуза ”Радиотехника”.

Список литературы

- [1] *Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 3. P. 909–965.
- [2] *Chang I.M., Chuo G.S., Chang D.C.* et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. N 10. P. 5365–5368.
- [3] *Peng C., Fauchet P.M.* // Appl. Lett. 1995. V. 67. N 17. P. 2515–2517.
- [4] *Горячев Д.Н., Сресели О.М., Беляков Л.В.* // ФТП. 1997. Т. 31. № 7. С. 844–847.
- [5] *Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Миков С.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 24. В. 16. С. 24–30.
- [6] *Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Миков С.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 6. С. 13–20.
- [7] *Бучин Э.Ю., Проказников А.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 6. С. 80–84.
- [8] *Takahara T., Takeda K.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 23. P. 15578–15581.
- [9] *Zajac G., Vader S.D.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5688–5692.
- [10] *Костишко Б.М., Орлов А.М., Миков С.Н.* и др. Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 4. С. 444–446.
- [11] *Шарма Б.Л., Пурухит Р.К.* Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 232 с.