

06;07

Особенности фотолюминесценции нанокристаллитов карбида кремния кубической модификации, легированного галлием

© Б.М. Костишко, Ю.С. Нагорнов, Ш.Р. Атажанов, С.Н. Миков

Ульяновский государственный университет

E-mail: nagornovys@ulsu.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2002 г.

Приведены результаты исследований особенностей спектров фотолюминесценции и фотовозбуждения карбонизированного пористого кремния, легированного в процессе высокотемпературного отжига атомами галлия. Показано, что при карбонизации образуется гетеропереход нанокристаллиты 3C-SiC — квантовые нити Si. Спектр фотолюминесценции нанокристаллитов карбида кремния, легированного галлием, сдвинут относительно спектра объемного материала в сторону высоких энергий на 0.35 eV и имеет несколько особенностей, связанных с излучательной аннигиляцией с участием фононов и донорно-акцепторных пар (N-Ga). Спектры фотовозбуждения карбонизированного пористого кремния показывают наличие двух резонансных зон с энергиями $E_1 = 2.8-3.1$ и $E_2 = 3.2-3.7$ eV.

Светоизлучающие свойства пористого кремния (por-Si) обусловлены присутствием наноразмерных частиц кремния, находящихся в матрице микрокристаллов кремния, аморфного кремния и силоксена, оставшихся после электрохимического травления [1,2]. Данный факт с каждым годом привлекает новые научные коллективы к изучению люминесцентных свойств этого уникального материала. Несмотря на это, механизмы фотолюминесценции (ФЛ) por-Si до сих пор остаются спорными, поскольку нет экспериментальных данных, однозначно указывающих на тот или иной механизм [1,3]. В связи с этим перед исследователями встает задача модифицировать пористый кремний с целью упростить анализ экспериментальных данных. Например, образование поверхностного оксида в процессе быстрого высокотемпературного окисления или естественного старения на воздухе позволяет практически полностью

удалить водород, пассивирующий квантовые нити [3]. Эксперименты с таким объектом направлены на изучение свойств гетероконтакта нанокристаллит кремния — оксид кремния в отсутствие десорбционных процессов на поверхности квантовых нитей [3,4].

Процесс карбонизации пористого кремния в условиях наших экспериментов сопровождается образованием нанокристаллитов карбида кремния кубической модификации (3C-SiC) с характерным размером частиц порядка 5 nm [5,6]. Такой материал по сравнению с *por-Si* обладает улучшенными светоизлучающими свойствами. К ним относятся стабильная ФЛ, не гаснущая даже после электронной бомбардировки [7], а также возможность менять спектр ФЛ, подбирая в процессе карбонизации легирующую примесь [5,8]. Эксперименты с карбонизированным *por-Si* позволяют получать информацию не только о свойствах нанокристаллов 3C-SiC, но и гетероконтакте квантовые нити Si-нанокристаллиты 3C-SiC [6,8].

Данная работа посвящена исследованию спектральных характеристик фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния, легированного в процессе высокотемпературного отжига атомами Ga.

Эксперименты проводились на образцах карбонизированного пористого кремния, полученных по следующей технологии. Пористый кремний формировался на основе пластин монокремния *n*-типа с ориентацией (111) и удельным сопротивлением $32\Omega \cdot \text{cm}$ электрохимическим способом в электролите $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ при плотности тока 20 mA/cm^2 в течение 30 min. После формирования пористого слоя образцы помещались в реактор, в котором проводилась карбонизация при температуре 1270–1470 K в течение 2–4 min в среде углеродсодержащего газа CCl_4 и газа-носителя (водорода). В процессе карбонизации образцы легировались атомами Ga до концентраций $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Данная процедура применяется при создании буферных слоев толщиной 10–15 nm в гетероэпитаксиальных структурах 3C-SiC/Si.

Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения фиксировались при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось при помощи лампы ДКсШ-150, причем интенсивность облучения не превышала 70 mW/cm^2 , что устраняло термические эффекты на поверхности образцов.

Известно, что политип кубической модификации карбида кремния образуется в случае, если поток атомов Si в процессе эпитаксии превышает поток атомов углерода [9]. В условиях нашего эксперимента,

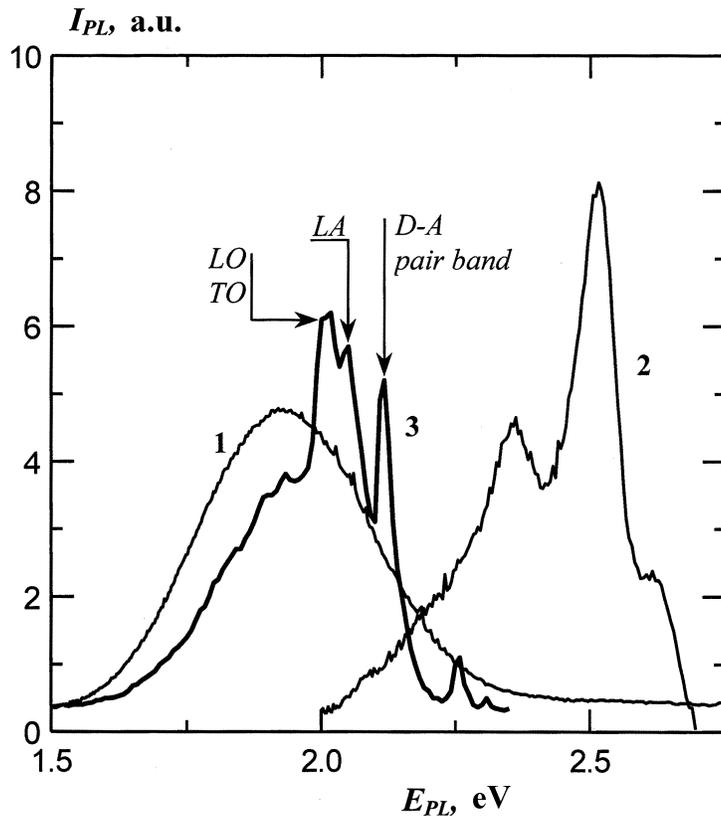


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов исходного por-Si (линия 1), пористого кремния, карбонизированного в течение 2 min при $T = 1270\text{ K}$ (линия 2), и по данным работы [9] спектр объемного 3C-SiC (линия 3).

напротив, поток атомов Si вообще отсутствует, поэтому образование карбида кремния может происходить только за счет сублимации атомов Si с поверхности и/или диффузии углерода в кристаллиты кремния. Действительно, после карбонизации в спектре ФЛ исчезает красная полоса, соответствующая излучению из нанокристаллитов кремния (рис. 1, линия 1 и 2).

Спектр ФЛ карбонизированного por-Si , легированного Ga, обладает неоднородной структурой с двумя хорошо различаемыми линиями на 2.34 и 2.53 eV (рис. 1). Наиболее интересным экспериментальным фактом, на наш взгляд, является то, что форма данного спектра повторяет структуру спектра объемного 3C-SiC, легированного Al [10] (рис. 1, линии 2 и 3). Различие в этих спектрах состоит лишь в том, что в наших образцах отсутствует тонкая структура линий ФЛ, поскольку измерения происходили при комнатной температуре, а измерение спектра объемного 3C-SiC при 4.2 K [10]. Кроме этого, различно соотношение интенсивностей полос ФЛ, отвечающих излучательной аннигиляции с участием фононов I_{Ph} (LO , TO и LA) и с участием донорно-акцепторных пар I_{DA} ($D-A$). Однако в работе [11], как и в случае образцов карбонизированного пористого кремния, величина I_{DA} больше I_{Ph} .

Экспериментальные данные (рис. 1, линии 2 и 3) свидетельствуют о том, что спектр ФЛ наночастиц карбида кремния сдвинут на 0.35 eV относительно спектра объемного 3C-SiC. Поскольку средний размер частиц карбида кремния в образце, согласно данным рамановского рассеяния [6], составляет 5 nm, этот факт может быть объяснен квантово-размерным эффектом. Очевидно, что разброс по размерам кристаллитов должен привести к неоднородному уширению запрещенной зоны для различных наночастиц карбида кремния и исчезновению особенностей спектра ФЛ. Именно поэтому сдвиг зоны строго на 0.35 eV также свидетельствует о том, что излучательная аннигиляция носителей заряда происходит в интерфейсном слое гетероперехода наночастиц 3C-SiC и Si. В пользу данного предположения также свидетельствует и тот факт, что в интервалах величин 1270–1470 K и 2–4 min положение максимумов ФЛ не зависит от времени и температуры карбонизации образцов. Кроме этого, существование гетероперехода в образцах карбонизированного por-Si подтверждается нашими предшествующими экспериментальными работами [6,8]. Таким образом, независимо от размеров нанокристаллитов 3C-SiC и Si и соответственно независимо от величины уширения запрещенной зоны величина энергетической щели в гетеропереходе будет постоянна при прочих равных условиях.

Еще одним интересным свойством карбонизированного пористого кремния является его эффективная ФЛ, наблюдаемая в отличие от объемного SiC при комнатной температуре. Аналогичные экспериментальные данные известны для образцов пористого 6H-SiC, в котором,

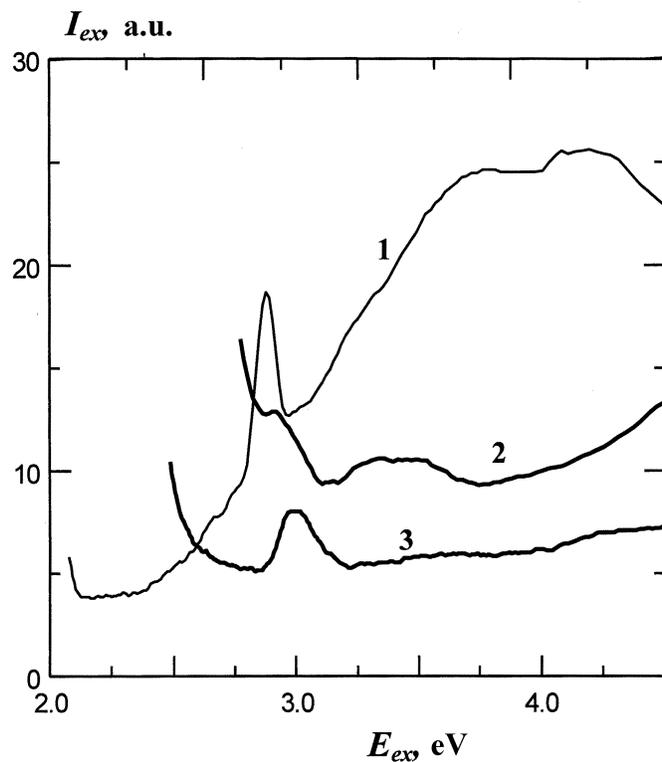


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолуминесценции porous-Si (линия 1) и карбонизированного пористого кремния, измеренные для двух максимумов ФЛ: 2.53 eV — линия 2 и 2 eV — линия 3.

так же как и porous-Si, предполагается, что в процессе формирования пор происходит образование наноразмерных частиц [12,13]. Оказалось, что при нагревании от 80 до 300 К интенсивность ФЛ в объемном карбиде кремния уменьшается более чем на порядок по сравнению с пористым porous-SiC [12], а при комнатной температуре данное отличие может быть более чем в 100 раз [13].

Спектры возбуждения, представленные на рис. 2, свидетельствуют о различной природе центров свечения в porous-Si и карбонизированном

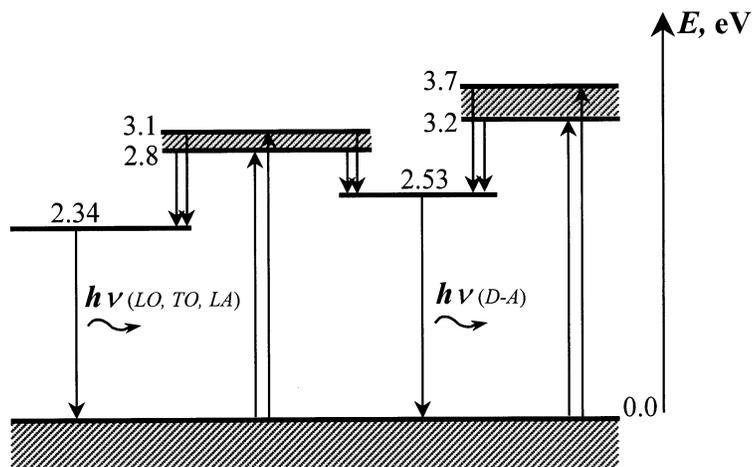


Рис. 3. Энергетическая диаграмма механизма аннигиляции носителей заряда в карбонизированном пористом кремнии, легированном галлием в процессе высокотемпературного отжига.

пористом кремнии. Согласно данным работ [14,15], полоса фотовозбуждения с максимумом на 2.85 eV для свежеприготовленного образца por-Si соответствует излучению с участием водородных комплексов. В случае нанокристаллитов карбида кремния (рис. 2, линии 2 и 3) данная полоса отсутствует, при этом механизм возбуждения люминесценции меняется в зависимости от энергии фотонов (E_{PL}), регистрируемых фотоприемником. Как видно, спектр фотовозбуждения при энергии излучения $E_{PL} = 2.53$ eV имеет две характерные особенности: полосу $E_1 = 2.8-3.1$ eV и более широкую полосу в энергетическом диапазоне $E_2 = 3.2-3.7$ eV. В то же время аннигиляция носителей заряда на 2.34 eV происходит в основном с центра, имеющего энергию возбуждения с максимумом в области 3 eV (рис. 2).

В соответствии с полученными экспериментальными данными механизм аннигиляции носителей заряда в карбонизированном por-Si , легированном в процессе карбонизации атомами Ga, можно представить в виде энергетической диаграммы (рис. 3). На рисунке показано, что возбуждение носителей происходит преимущественно с энергиями $E_1 = 2.8-3.1$ и $E_2 = 3.2-3.7$ eV. Затем возбужденные носители

безызлучательно переходят на энергетически более выгодные состояния с последующей излучательной аннигиляцией на $E_{PL1} = 2.34$ и $E_{PL2} = 2.53$ eV. Причем область фотолюминесценции, которая соответствует излучению с участием донорно-акцепторных пар, имеет две энергии фотовозбуждения и соответственно два центра возбуждения. В то же время аннигиляция носителей с участием фононов происходит при возбуждении только одной энергетической зоны с максимумом на $E = 3.0$ eV.

Таким образом, в работе проведены исследования спектральных характеристик фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния, легированного в процессе высокотемпературного отжига атомами галлия. Экспериментальные данные объясняются квантово-размерным эффектом и свидетельствуют об образовании гетероперехода нанокристаллиты 3C-SiC-квантовые нити Si. При этом излучательная аннигиляция в кристаллитах карбида кремния на $E_{PL1} = 2.34$ eV происходит с участием фононов, а на $E_{PL2} = 2.53$ eV — с участием донорно-акцепторных пар (N-Ga). Спектры фотовозбуждения карбонизированного пор-Si фиксируют две резонансные зоны с энергиями $E_1 = 2.8-3.1$ и $E_2 = 3.2-3.7$ eV, участвующие в возбуждении носителей заряда в гетероконтакте нанокристаллиты 3C-SiC-квантовые нити Si.

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., Shiraishi K., Takeda K. // 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. V. 7/8. P. 155–162.
- [6] Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Shibaev P.V., Nagornov Yu.S. // Phys. Low-Dim. Struct. 2000. N 7/8. P. 47–52.
- [7] Костишко Б.М., Миков С.Н., Нагорнов Ю.С., Атажанов Ш.Р. // Изв. вузов. Электроника. 1999. № 6. С. 5–11.
- [8] Kostishko B.M., Atazhanov Sh.R., Puzov I.P. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 11/12. P. 1–6.

- [9] Лебедев А.А. // ФТП. 1999. Т. 33. № 2. С. 129–155.
- [10] Freitas J.A., Bishop Jr. & S.G. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61 (5). P. 2011–2016.
- [11] Choike W.J., Patrick L. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 12. P. 4959–4965.
- [12] Агекян В.Ф., Лебедев А.А., Лебедев А.А. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 2. С. 251–253.
- [13] Matsumoto T., Takahashi J., Tamaki T. et al. // Appl. Phys. Lett. V. 64. N 2. P. 226–228.
- [14] Джумаев Б.Р. // ФТП. 1999. № 11. С. 1379–1383.
- [15] Корсунская Н.Е., Торчинская Т.В., Джумаев Б.Р. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 8. С. 908–911.