

©1994 г.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

*А.М. Данишевский, А.Ю. Рогачев, В.Е. Челноков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 16 февраля 1994 г. Принята к печати 28 февраля 1994 г.)

Исследована ультрафиолетовая фотолюминесценция (УФ ФЛ) кристаллов и пленок SiC с энергиями, существенно превышающими  $E_g$ . Исходя из данных кинетики спада и поляризационных характеристик полос УФ ФЛ, был сделан вывод о кластерной природе излучения. Проведенные обработки поверхности кристаллов в КОН и различных растворителях показали, что центры свечения расположены в приповерхностном слое, и они возникают после механической обработки (шлифовка, полировка) поверхности кристаллов SiC.

Исследования по люминесценции в карбиде кремния проводятся начиная с 60-х годов [1-3]. В этих работах изучено и классифицировано большинство линий действительно очень сложных спектров данных кристаллов, по крайней мере в наиболее используемом поли типе 6H-SiC. В 1991 г. появилась работа И.Ю. Линькова и Я.В. Морозенко [4], где были приведены данные о наблюдении нескольких узких полос в фото- и катодолюминесценции карбида кремния с энергиями квантов, существенно превышающими энергию межзонного зазора. В экспериментах использовались кристаллы 6H- и 15R-SiC, эпитаксиальные пленки 6H-SiC, а также пленки твердых растворов SiC-AlN. Возбуждение осуществлялось либо электронным пучком, либо импульсным азотным лазером, регистрация спектров в том и в другом случае была инерционной. На кристаллах и пленках 6H-SiC при  $T = 80$  К авторы [4] наблюдали три спектральные полосы люминесценции с энергиями 3.25, 3.31 и 3.36 эВ. В случае высокого уровня возбуждения или при повышении температуры до комнатной указанные полосы сливались в одну широкую полосу с максимумом при  $h\nu = 3.33$  эВ (80 К) и 3.2 эВ (300 К). Авторы также отметили, что эта «вышезонная» люминесценция существенно увеличивается по интенсивности при переходе к более легированным образцам SiC или твердым растворам SiC-AlN, и сделали замечание о том, что ее природа связана с какими-то кластерами в системе Si-C-Al-N.

В настоящей работе было продолжено изучение УФ ФЛ карбида кремния. Использовались образцы 6H- и 15R-SiC в виде пластин, вырезанных перпендикулярно оптической оси из слитка, выращенного методом Лели, различной степени легирования, сильно легированная ( $n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) пленка, а также один из образцов твердого раствора  $(\text{SiC})_{0.5}(\text{AlN})_{0.5}$ .

Образцы в виде пластин устанавливались в вакуумном азотном криостате, и измерения проводились при 80 и 300 К. ФЛ измерялась в геометрии «на отражение» с малым углом падения возбуждающего света от импульсного азотного лазера с длительностью импульса 10–15 нс и энергией кванта  $h\nu = 3.68 \text{ эВ}$ . Регистрация импульсных сигналов ФЛ была относительно малоинерционной, со стробом длительностью 4 нс, который можно было сдвигать во времени. Использовался двойной спектрометр ДФС-12 с ФЭУ-79, с выхода которого сигнал подавался на быстрый импульсный усилитель, а затем на стробоскопический преобразователь В9-5. Спектры измерялись при установке стробирующего импульса в максимум импульса ФЛ.

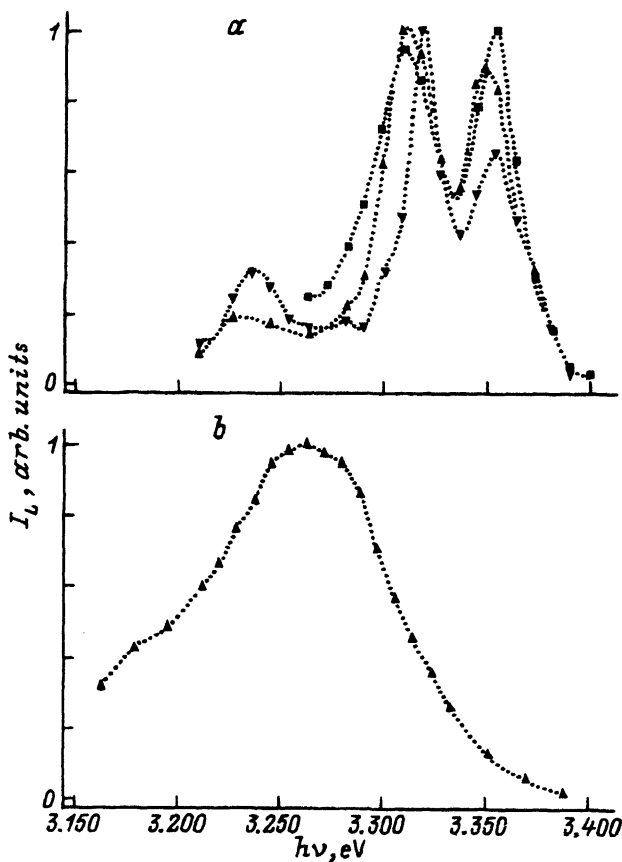


Рис. 1. *a* — спектры УФ ФЛ чистого 6H-SiC ( $n \lesssim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) при 80 К, полученные при измерениях от разных точек образца. *b* — спектр УФ ФЛ чистого 6H-SiC ( $n \lesssim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) при 300 К.

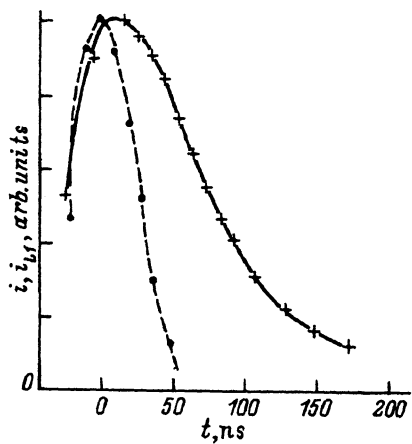


Рис. 2. Кинетика реакции измерительной системы на лазерный импульс  $h\nu = 3.68$  эВ (пунктир) и фотолюминесценции чистого  $6H\text{-SiC}$  ( $n \lesssim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) —  $h\nu = 3.26$  эВ (сплошная линия) при 300 К.

Уже в первоначальных измерениях было выяснено, что в отличие от утверждений в работе [4] весьма большие сигналы ФЛ наблюдались даже от самых чистых кристаллов  $6H\text{-SiC}$ .<sup>1</sup> На рис. 1, а показаны спектры ФЛ, полученные при 80 К от наиболее чистого кристалла  $\text{SiC}^2$  с концентрацией  $n \lesssim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и низким уровнем компенсации. Образование кластеров  $(\text{SiC})\text{-(AlN)}$  в нем было крайне маловероятным. Тем не менее данные спектры подобны тем, которые приведены в работе [4]. В спектре имеются три достаточно узких полосы, но их ширина, положение максимумов и соотношение амплитуд несколько меняются даже при измерениях в разных точках одного и того же образца. На рис. 1, б показан спектр ФЛ, полученный от этого образца при  $T = 300$  К. Нами были исследованы также временные характеристики импульса ФЛ. На рис. 2 приведены кинетика реакции измерительной системы на лазерный импульс (рассеянный свет) и импульс ФЛ. Видно, что постоянная спада импульса ФЛ  $\tau = 50$  нс сравнительно мала, причем эта величина несущественно различается для всех трех спектральных полос.

В наших экспериментах не было замечено какой-либо регулярной зависимости интенсивности УФ ФЛ от степени легирования кристаллов  $\text{SiC}$ . Однако в некоторых случаях в сильно легированных кристаллах действительно наблюдались очень сильно светящиеся точки, как правило на периферии образца. В этих точках спектр излучения при приблизительно той же интенсивности возбуждения, что и на рис. 1, представлял собой обычно одну достаточно широкую несимметричную полосу с максимумом при энергии  $h\nu = 3.34$  эВ, однако при уменьшении мощности лазера можно было получить спектр в виде трех полос, упомянутых выше (рис. 3). На вставке к рис. 3 показаны временные характеристики спада приведенных полос излучения.

Нами измерялась также пленка (толщиной 10 мкм) твердого раствора  $\text{SiC}\text{-AlN}$  с концентрацией  $\text{AlN}$  около 50 %, определенной из данных

<sup>1</sup> Следует сказать, что поверхность образцов, представлявших собой полированные пластины, в данной серии экспериментов специально никак не обрабатывалась.

<sup>2</sup> Кристалл был выращен В.М. Ефимовым и любезно предоставлен нам для измерений Ю.А. Водаковым.

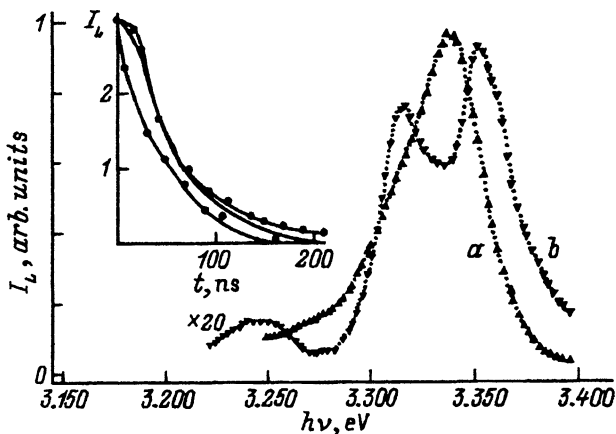


Рис. 3. Спектры УФ ФЛ 6H-SiC [ $n \sim (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ] при 80 К. *a* — интенсивность возбуждения  $I_0$ , *b* — интенсивность возбуждения  $I_0/7$ . На вставке — кинетика УФ ФЛ при 80 К. 1 —  $h\nu = 3.34$  эВ,  $I_0$ ; 2 —  $h\nu = 3.31$  эВ,  $I_0/7$ ; 3 —  $h\nu = 3.35$  эВ,  $I_0/7$ .

же-спектроскопии. В указанном твердом растворе, исходя из данных работы [5], ширина непрямой запрещенной зоны должна быть 3.68 эВ. Поэтому в спектре ФЛ этого образца (рис. 4) упомянутые выше сравнительно узкие полосы наблюдаются на фоне собственной ФЛ твердого раствора. Наиболее интенсивной в этом спектре оказалась полоса 3.25 эВ, тогда как в спектрах, полученных от кристаллов SiC, наиболее выражены полосы 3.31 и 3.36 эВ. Характерно, что упомянутые полосы ФЛ, полученные от твердого раствора, в 2–2.5 раза шире, чем для кристаллов в случае, когда в спектре имеется три указанных выше полосы.

На нескольких образцах нами изучалась поляризованность ФЛ. Как уже указывалось, фотовозбуждение кристаллов SiC осуществлялось при небольших углах падения ( $< 15^\circ$ ) к оптической оси кристалла, а направление регистрации совпадало с оптической осью. Тем не менее ФЛ, измерявшаяся при  $T = 80$  К на образцах 6H-SiC, оказалась

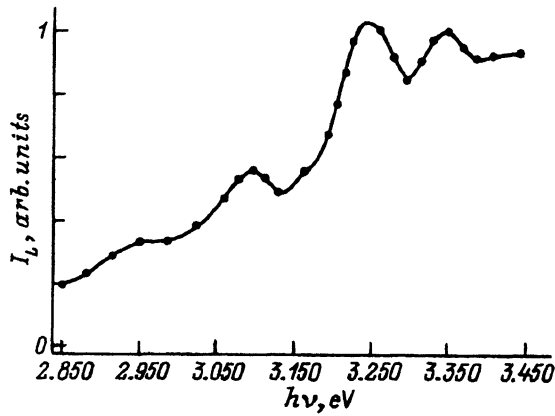


Рис. 4. Спектр ФЛ пленки AlN-SiC (AlN — 50%) на подложке SiC при 80 К.

поляризованной, причем направление ее поляризации заметно не совпадало с направлением поляризации лазерного излучения. Степень поляризации достигала в разных экспериментах значений 0.2–0.3. Довольно высокая поляризованность излучения, а также сравнительно малое время жизни возбужденного состояния не являются характерными для зонной или зонно-примесной ФЛ непрямого кристалла SiC, и, таким образом, можно предположить, что ее источником являются некие малые кластеры, внедренные у поверхности или в объеме кристалла, симметрия которых отличается от симметрии решетки 6H-SiC.

Для того чтобы выяснить, находятся ли указанные кластеры в объеме кристалла или у его поверхности, нами проводилась различная обработка поверхности образцов. При этом, в отличие от [4], выяснилось, что в результате обычного травления образцов SiC в расплаве KOH при температуре 400–450° С интенсивность ФЛ в указанном спектральном диапазоне во всех случаях уменьшалась весьма значительно (на 2 порядка и более), и после травления ее удавалось наблюдать лишь в отдельных точках на краях пластин. Интересно, что в результате последующей (после травления) механической обработки кристаллов на алмазных пастах интенсивность ФЛ частично восстанавливалась, однако неоднородно по поверхности образца и не на всех образцах одинаково. Последнее указывало на то, что природа данной ФЛ так или иначе связана с нарушенным слоем у поверхности кристаллов. Следует также отметить, что проведенное на одном из образцов сублимационное травление на глубину ~ 10 мкм привело к полному уничтожению сигналов УФ ФЛ по всей поверхности травления.

В работе [6], где изучалась вышесозванная импульсная ФЛ пленок аморфного кремния, было выяснено, что ее природа связана с поверхностными загрязнениями, локализующимися в порах пленки. Там же указывалось, что аналогичный эффект был ранее обнаружен на пористом кварце и других материалах с развитой поверхностью [7,8].

В связи с этим нами была проведена обработка поверхности кристаллов SiC различными растворителями. В результате промывки нетравленных пластин в чистом метаноле интенсивность упомянутых полос ФЛ уменьшалась в 3–4 раза. К еще большему эффекту приводило длительное кипячение образцов в дистиллированной воде. Это дает основание предположить, что источником ФЛ в данном спектральном диапазоне являются некие поверхностные загрязнения, локализующиеся в порах приповерхностного слоя. Механическая обработка поверхности, по-видимому, способствует созданию развитой сети пор вблизи поверхности. Наоборот, травление, и в особенности сублимационное травление, обнажая чистую поверхность кристалла, приводит к ликвидации нарушенного слоя и тем самым к уничтожению сигналов УФ ФЛ кристаллов SiC.

Авторы благодарны Ю.А. Водакову, Е.Н. Мохову, А.В. Николаеву и А.Е. Черенкову за предоставленные для измерений образцы SiC, SiC-AlN, а также А.Л. Сыркину за проведение сублимационного травления.

Работа выполнялась при поддержке Министерства обороны США.

### Список литературы

- [1] W.J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.*, **127**, 1868 (1962).
- [2] А.А. Кальнин, В.В. Пасынков, Ю.М. Таиров, Д.А. Яськов. *ФТТ*, **8**, 2982 (1966).
- [3] Y.A. Vodakov, Y.M. Tairov. *Top. Appl. Phys.*, **17**, 31 (1977).
- [4] И.Ю. Линьков, Я.В. Морозенко. *ФТП*, **25**, 504 (1991).
- [5] Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. *ФТП*, **25**, 1437 (1991).
- [6] B.A. Wilson. *Phys. Rev. B*, **23**, 3102 (1981).
- [7] C.A. Murray, T.J. Greytak. *Phys. Rev. B*, **20**, 3368 (1979).
- [8] T.A. Egerton, A.H. Hardin. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, 71 (1975).

Редактор В.В. Чалдышев

---