

О ВОЗНИКНОВЕНИИ КРИСТАЛЛИТОВ β -ФАЗЫ В ПОРИСТЫХ СЛОЯХ КАРБИДА КРЕМНИЯ

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

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 20 сентября 1995 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Методами фотолюминесцентной, а также колебательной спектроскопии (рамановское рассеяние, отражение в инфракрасной области спектра) исследованы образцы пористого SiC, полученные из одной кристаллической пленки 6H-SiC n -типа проводимости ($n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Показано, что эффективная фотолюминесценция в диапазоне (2.5–2.8) эВ при межзонном возбуждении возникает на тех образцах, на которых хорошо обнаруживается нанокристаллическая фаза β -SiC, появляющаяся на поверхности пор при определенных режимах анодного травления. Сделан вывод о связи наблюдаемой фотолюминесценции именно с возникновением указанной фазы β -SiC. Сдвиг спектрального максимума фотолюминесценции в сторону больших энергий (по сравнению с кристаллическим политипом 3C-SiC) объясняется квантово-размерными эффектами.

1. Пористый карбид кремния вызывает интерес как материал, дающий интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ), существенно увеличенную по сравнению с исходным кристаллом. При этом в зависимости от способа получения пористого слоя и свойств исходного кристалла увеличение интенсивности свечения может быть в принципе получено в различных диапазонах спектра.

В настоящее время исследования по пористому карбиду кремния находятся в начальной стадии, и имеется лишь несколько работ в данном направлении [1–7]. Поэтому по сути дела идет первичный набор информации о возможностях данного материала. Вместе с тем уже на данной стадии исследований встают вопросы о структуре пористого слоя и механизмах, вызывающих изменения спектра и интенсивности ФЛ. В нашей предыдущей работе [7] приведены данные по отражению в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра, рамановскому рассеянию и ФЛ в непрерывном и импульсном режимах для пористых слоев SiC, полученных методом анодного травления нескольких кристаллов 6H-SiC n -типа проводимости. Были опробованы различные водные и водно-спиртовые растворы плавиковой кислоты, различные плотности токов и экспозиции. Травление проводилось с ультрафиолетовой

Номер образца	Состав раствора	Плотность тока, мА/см ²	Время травления, мин
16	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 1:1:2	60	13
17	HF:H ₂ O = 2.5:100	50	30

подсветкой образца ртутной лампой. В частности, в указанных исследованиях было показано, что возникающая на пористом слое при непрерывном возбуждении ($h\nu_{\text{ex}} = 2.41 \text{ эВ}$) даже при комнатной температуре интенсивная широкая полоса в зеленом и красном диапазонах видимого спектра хорошо коррелирует по интенсивности с полосой LO -фонона β -SiC ($\Delta\nu = 796 \text{ см}^{-1}$), наблюдаемой в спектрах рамановского рассеяния от пористых участков образцов. Отсюда был сделан вывод о том, что данное свечение связано с появлением кубической фазы SiC на поверхностях «мостиков» пористого слоя.

Следует, однако, сказать, что отмеченная выше корреляция наблюдалась только для образцов, полученных из исходных кристаллов с относительно малым содержанием дефектов, т.е. для тех из них, у которых в спектрах ФЛ, измеренной в импульсном режиме, и с ультрафиолетовым возбуждением $h\nu_{\text{ex}} = 3.68 \text{ эВ}$, полоса с максимумом ($2.35\text{--}2.4$) эВ, связанная с дефектами, отсутствовала или была малой. Для тех же образцов, у которых указанная полоса свечения превалировала в спектре, никакой корреляции с β -фазой не наблюдалось, причем широкая по спектру зелено-красная ФЛ ($h\nu_{\text{ex}} = 2.41 \text{ эВ}$) в этих образцах оказалась значительно интенсивнее, чем предсказывала корреляционная зависимость, полученная на ряде образцов с малым содержанием дефектов. При этом формы спектральных полос ФЛ, измеренной в непрерывном режиме, в том и другом случае были подобны. Последнее обстоятельство вносило неоднозначность в сделанный нами вывод об источнике данной полосы ФЛ.

2. В связи с вышеизложенным в настоящей работе нами были выполнены контрольные исследования на двух образцах пористого SiC № 16 и № 17, полученных путем анодизации двух половин одного кристалла, на котором сублимационным методом была выращена весьма совершенная пленка $6H$ -SiC n -типа проводимости ($n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$) толщиной порядка 50 мкм. Травление этих двух образцов осуществлялось в различных растворах. Режимы травления приведены в таблице.

На рис. 1 показаны спектры ИК отражения, полученные от нетравленной части пленки, а также от пористых слоев 16 и 17. Травление, приводящее к созданию пористой структуры, существенно воздействует на спектр отражения в окрестности частоты LO -фонона, что указывает на нарушение дальнего порядка в кристалле [7].

Измерения спектров рамановского рассеяния и ФЛ в непрерывном режиме производились в одинаковых условиях и в одних и тех же точках образца. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером с длиной волны излучения 5145 \AA ($h\nu_{\text{ex}} = 2.41 \text{ эВ}$). Для того чтобы рассеяние и ФЛ измерялись именно от пленки, использовалась геометрия скользящего падения луча на образец с поляризацией электрического вектора световой волны, перпендикулярной плоскости падения. Рассеяние и ФЛ в этом случае измерялись под углом 90° к возбуждающему

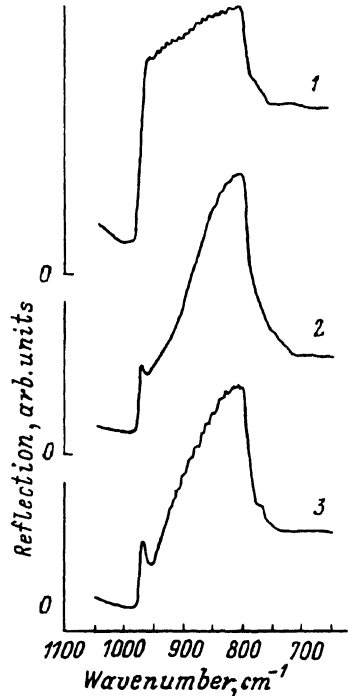


Рис. 1. Спектры отражения пористых слоев 16 (2), 17 (3) и непористой части пленки 6H-SiC (1).

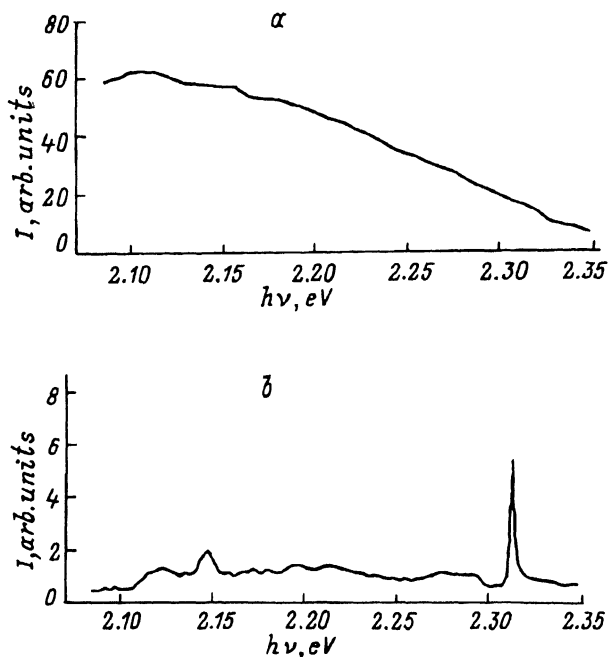


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции, измеренной в непрерывном режиме, для образцов 16 (а), 17 (б); энергия фотонов возбуждающего излучения $h\nu_{ex} = 2.41$ эВ; $T = 300$ К.

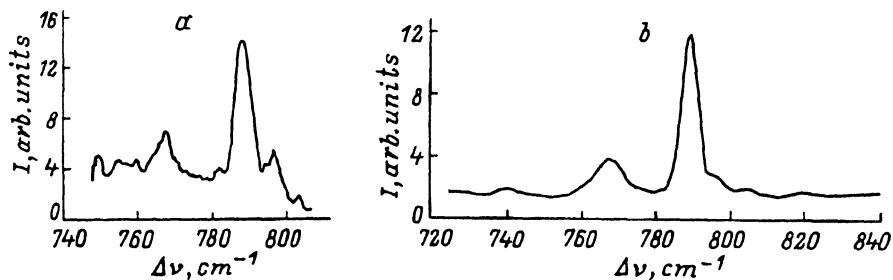


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния образцов 16 (а) и 17 (б) в окрестности линии TO -фонона кристаллов SiC.

лучу при температуре $T = 300$ К. Для измерений использовался двойной спектрометр ДФС-52 с фотоумножителем ФЭУ-79.

Спектры, полученные от нетравленной части пленки, в точности соответствовали известному рамановскому спектру кристаллического 6H-SiC. При этом никакой ФЛ не наблюдалось. Что же касается спектров, полученных от пористых слоев, то они существенно зависели от способа приготовления образца. На рис. 2 показаны спектры образцов 16 и 17. Видно, что для одного из образцов наблюдается интенсивная ФЛ, в то время как для другого она практически отсутствует. На рис. 3 показан участок рамановских спектров в окрестности

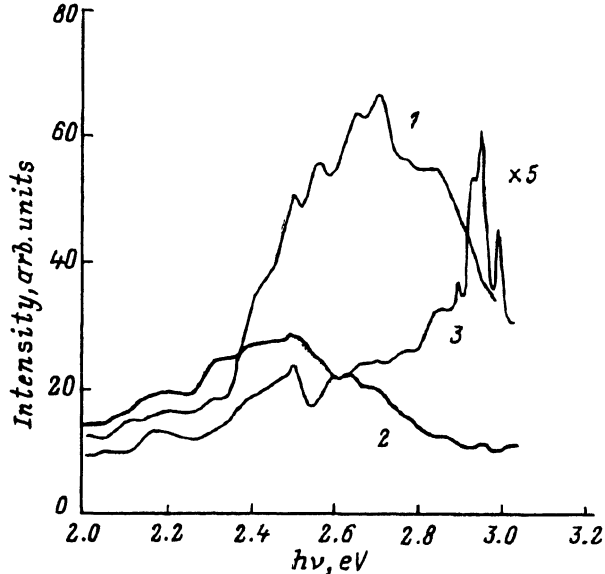


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции, измеренные в импульсном режиме, для пористых слоев 16, 17 и непористой части пленки $6H$ -SiC, $h\nu = 3.68$ эВ, длительность импульса 10 нс, $T = 90$ К; 1 — пористый слой образца 16, 2 — пористый слой образца 17, 3 — исходная пленка $6H$ -SiC.

ГО-фона тех же образцов 16 и 17. Для образца 17 наблюдается довольно узкая полоса с максимумом порядка 788 см^{-1} , характерная для политипа $6H$ -SiC, в то время как для образца 16 рядом с аналогичной линией наблюдается еще одна полоса с максимумом 796 см^{-1} , соответствующая наличию фазы β -SiC [7]. Из приведенных данных, как и из результатов работы [7], полученных на кристаллах с малым содержанием дефектов, следует, что наличие интенсивной непрерывной зелено-красной ФЛ от пористых слоев при возбуждении их излучением с энергией кванта $h\nu = 2.41$ эВ зависит от того, имеется ли на пористой поверхности фаза β -SiC.

На рис. 4 приведены спектры импульсной ФЛ, полученные от указанных образцов при температуре 90 К в случае возбуждения излучением импульсного азотного лазера с энергией кванта $h\nu = 3.68$ эВ (длительность импульса возбуждения 10 нс, частота следования импульсов 50 Гц. Измерения проводились с разрешением во времени, в максимуме импульса возбуждения, в геометрии на отражение, при небольшом угле падения возбуждающего света. Спектр 3, полученный от непористого слоя вышеупомянутой пленки $6H$ -SiC, обнаруживает достаточно хорошую структуру интенсивных экситонных полос и весьма слабую «дефектную» и донорно-акцепторную люминесценцию, что указывает на достаточно высокое качество исходной пленки и небольшую степень ее компенсации. Спектры ФЛ 1 и 2 измерены от пористых слоев 16 и 17. Видно, что спектр образца 16, где имеется фаза β -SiC, значительно более интенсивный и максимум его смещен в область более высоких энергий. Он состоит из нескольких широких перекрывающихся полос, наиболее коротковолновая из которых имеет максимум в окрестности порядка 2.85 эВ, а ее «хвост» тянется в фиолетовую область за 3 эВ.

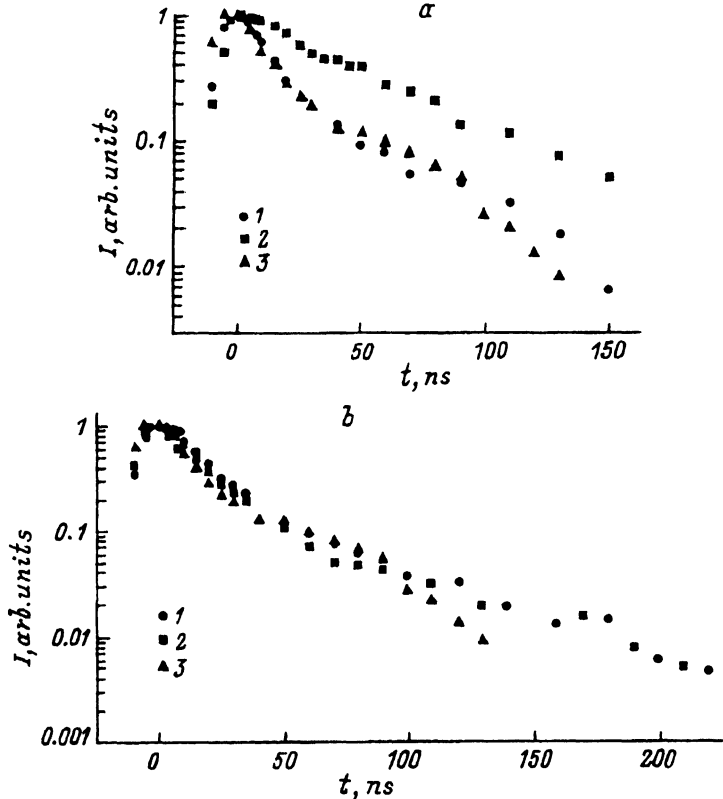


Рис. 5. Кинетические характеристики импульсов фотолюминесценции, полученные от пористых слоев 16 (а) и 17 (б); 1 — пористый слой, 2 — пористый слой, ослабление интенсивности возбуждения в 16 раз, 3 — рассеянный лазерный пучок. Длина волны регистрации излучения λ_{reg} , Å: а — 4578, б — 4943.

Излучение образца 17, где фаза β -SiC в рамановском спектре не наблюдалась, оказалось менее интенсивным, и в спектре ФЛ появился широкий максимум в окрестности (2.3–2.65) эВ, что по энергиям близко к дефектной и донорно-акцепторной ФЛ кристаллических слоев 6H-SiC [8]. Однако интенсивность излучения пористого слоя (образец 17) в этой области спектра при температуре $T = 90 \text{ K}$ в несколько раз выше по сравнению с исходной.

На рис. 5 показаны кинетические характеристики импульсов ФЛ, измеренные в максимумах спектров образцов 16 и 17 при двух значениях интенсивности возбуждения. Там же показаны спады импульсов рассеянного света лазера, определяющие временное разрешение регистрирующей системы. Видно, что с понижением темпа возбуждения время жизни в образце 16 существенно увеличивается, в то время как для образца 17 оно практически не изменяется в пределах имеющегося временного разрешения.

3. В работах [1,4] приведены микрофотограммы пористых слоев, полученных анодным травлением кристаллов 6H-SiC n -типа. Режимы травления близки к использованным в данной работе. Средний размер остовов пористого слоя оказался равным $\sim 150 \text{ \AA}$, что исключает

ет возможность проявления квантово-размерных эффектов в спектрах люминесценции. В предположении, что наблюдаемое излучение при межзонном возбуждении испускается из объема этих остовов, трудно объяснить очень существенное увеличение его интенсивности в пористом слое по сравнению с исходным кристаллическим. В то же время эксперименты, проведенные в работе [6] по окислению, а затем избирательному травлению (в HF) пористого слоя, показали, что наблюдаемое излучение скорее испускается поверхностью остовов, которые, как мы предполагаем, покрыты слоем нанокристаллитов β -SiC. Образование фазы β -SiC (в частности, для образца 16) осуществляется в соответствующем режиме электролитического травления путем разрыва атомных пепочек, определяющих структуру кристаллического слоя 6H-SiC [7]. Далее указанные атомные фрагменты в процессе травления как-то объединяются на поверхности пористого слоя, образуя довольно мелкие кристаллиты β -фазы. Последний вывод подтверждается небольшим уширением полосы рамановского TO -фонона, соответствующего β -SiC (796 см^{-1}), в сравнении с аналогичной полосой, полученной от кристалла 3C-SiC. Поскольку, как мы выяснили, в случае непрерывного возбуждения ($h\nu_{\text{ex}} = 2.41 \text{ эВ}$) наблюдаемая ФЛ определяется именно наличием указанных кристаллитов, можно предполагать, что и для импульсного коротковолнового возбуждения интенсивная ФЛ (для образца 16) также связана с ними, а существенный сдвиг ее спектра в сторону больших энергий по сравнению, скажем, с кристаллитами 3C-SiC определяется квантово-размерными эффектами в малых кристаллитах β -фазы SiC.

В работе [6] были приведены спектры ФЛ для трех образцов различных политипов SiC (3C, 6H и 4H) при непрерывном возбуждении с энергией кванта $h\nu = 3.41 \text{ эВ}$. Интересно, что во всех трех спектрах наблюдается широкая полоса излучения с максимумом в окрестности (2.4–2.5) эВ. При этом спектр пористого слоя, полученного для образца 3C-SiC, имеет еще одну более длинноволновую полосу с широким максимумом в окрестности (2.10–2.15) эВ. Важно отметить, что коротковолновый край этого спектра тянется за 3.2 эВ, в то время как энергетический зазор в кристаллах указанного политипа составляет 2.3 эВ.

Авторы [6] предполагают, что полоса излучения (2.4–2.5) эВ связана с рекомбинацией через дефекты типа $D1$ [9]. Нам же кажется, что в свете полученных в настоящей работе данных, а также результатов работы [7], свидетельствующих о появлении в пористом слое, полученном на основе политипа 6H-SiC, кристаллитов β -SiC, логично связывать наличие указанной спектральной полосы ФЛ от пористых слоев, полученных из всех трех политипов SiC (3C, 4H, 6H), с присутствием в них фазы β -SiC. Характерно, что данный спектральный максимум в работе [6] также существенно превосходит по энергии величину ширины запрещенной зоны в кристаллическом 3C-SiC, что свидетельствует о наличии квантово-размерных эффектов.

В заключении авторы хотели бы выразить признательность В.Е. Челнокову за поддержку данных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-04115а) и Министерства обороны США.

- [1] J.S. Shor, I. Grimberg, B.Z. Weiss, A.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. Macmillan, W.J. Choyke, I. Grimberg, B.Z. Weiss. In: *Silicon Carbide and Related Materials*, ed. by M.G. Spencer et al. Inst. Phys. Conf. Ser. N 137 (IOP, Bristol, 1993) p. 193.
- [5] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. Письма в ЖТФ, **21**, 64 (1995).
- [6] A.O. Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris, E. Yanzen. Appl. Phys. Lett., **66**, 2250 (1995).
- [7] А.М. Данишевский, В.В. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. ФТП, **29**, 2122 (1995).
- [8] M. Ikeda, T. Mayakawa, S. Yamagiva, H. Matsunami, T. Tanaka. J. Appl. Phys., **50**, 8215 (1979).
- [9] В.В. Макаров. ФТТ, **13**, 2357 (1971).

Редактор Т.А. Полянская

About creation of β -SiC phase in porous layers 6H-SiC

A.M. Danishevskii, V.B. Shuman, A.Ya. Rogachev, E.G. Guk, P.A. Ivanov, A.A. Maltsev

A.F.Ioffe Physicotechnical institute, Russian Academy of Sciences,
1994021 St.Petersburg, Russia

The porous SiC samples prepared on the base n -6H-SiC crystal film ($n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) were investigated by infrared reflection, Raman scattering, pulse and continuous photoluminescence methods. It's shown that an effective photoluminescence appears on the porous layers in which one can observe the presence of nanocrystallite β -SiC phase in the Raman spectra. This phase is created in the process of electrolyte etching. A conclusion is drawn that band gap wide at interband excitation ($h\nu = 3.68 \text{ eV}$) is connected with β -SiC phase crystallites formation on an inner surface of porous layer. The shift of the spectral maximum to the energy (2.7 eV) higher than E_g for 3C-SiC we link with quantum confinement in β -SiC nanocrystallites.