

Фотолюминесценция анодизированного карбида кремния

© В.Ф. Агекян, А.А. Лебедев*, А.А. Лебедев*, Ю.В. Рудь*, Ю.А. Степанов

Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 15 мая 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Исследована люминесценция монокристаллических пластин 6H-SiC после электрохимического травления. Установлено, что спектр фотолюминесценции сильно изменяется после травления, определены времена затухания отдельных полос. Как и в случае кремния, изменение фотолюминесценции может быть связано с образованием наноструктур.

Интерес к оптическим свойствам анодизированной поверхности SiC обусловлен несколькими причинами. Несколько лет назад было обнаружено [1], что при электрохимическом травлении кристаллического кремния возникает температурно-устойчивая люминесценция его поверхности, состоящая из широких полос в видимой области спектра. Многие авторы интерпретировали эту люминесценцию как спектроскопическое проявление кремниевых наноструктур, образующихся при формировании пористого кремния [1–4]. Высказывалось также мнение о возможном вкладе в спектр от люминесценции широкозонных соединений, образующихся во время травления (двуокись кремния, аморфный кремний, силоксены и т.д.) [5,6]. Очевидно, что эта проблема является общей для целого ряда полупроводников, и расширение круга объектов должно способствовать ее решению. Что касается собственно карбида кремния, то излучательные свойства его анодизированной поверхности [7,8] представляют самостоятельный интерес, поскольку SiC используется как электролюминесцентный материал.

Карбид кремния является непрямозонным широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны более 3 эВ [9]. Краевая люминесценция SiC обусловлена примесными состояниями, в частности релаксированными связанными экситонами. В нашей работе представлены результаты исследования излучения анодизированной поверхности SiC, которую мы будем называть пористым карбидом кремния, при возбуждении коротковолновым импульсным лазером. Для изготовления такой поверхности было осуществлено электрохимическое травление монокристаллических пластин карбида кремния (политип 6H), выращенных по методу Лели [10], с концентрацией электронов $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и ориентацией (0001). Для анодного травления использовалась смесь $\text{HF} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HNO}_3$ в объемных соотношениях 2:3:0.1. Травление производилось при комнатной температуре в течение $(40 \div 120)$ мин при плотности тока $(20 \div 120) \text{ мА/см}^2$.

Фотолюминесценция пористого SiC возбуждалась импульсным азотным лазером ($h\nu = 3.68 \text{ эВ}$) с

длительностью импульсов 2 нс и частотой повторения 100 Гц. Регистрация спектров при 80 и 300 К осуществлялась двумя способами — в стробоскопическом режиме (люминесценция, разрешенная во времени) с постоянной времени около 5 мкс и в квазинепрерывном режиме. В последнем случае использовался метод регистрации, применяемый обычно при непрерывном возбуждении.

В нетравленной области монокристаллической пластинки SiC при регистрации в квазинепрерывном режиме наблюдается при 80 К люминесценция с максимумом около 2.7 эВ со структурой, которую обычно связывают с излучательной рекомбинацией на глубоких акцепторных уровнях алюминия [11]. При стробоскопическом режиме с задержкой $\tau = 0$ зарегистрированный спектр оказывается более широким и смещенным в коротковолновую область (рис. 1).

Пористый SiC отличается разнообразием спектров излучения, которое по цвету воспринимается визуально от синего до оранжевого, но чаще всего оно близко к белому, что указывает на широкую спектральную область люминесценции. Наиболее интенсивно люминесцирует периферийная часть области травления (граница травленной и нетравленной областей). Как видно из рис. 2, можно выделить по крайней мере три полосы с максимумами около 2.2, 2.6 и 2.8 эВ. Положение максимумов этих полос хорошо

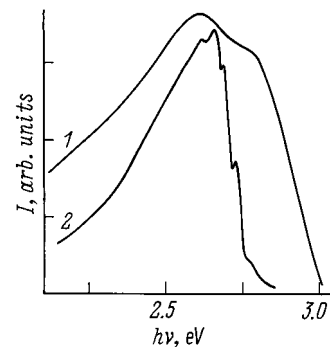


Рис. 1. Спектры люминесценции нетравленного 6H-SiC, зарегистрированные в режимах с временным разрешением при $\tau = 0$ (1) и квазинепрерывном (2); $T = 80 \text{ К}$.

коррелирует с положением известных полос примесного излучения SiC: излучательным переходом (зона проводимости)–(глубокий акцепторный уровень бора (2.2 эВ)) [12]; донорно-акцепторной рекомбинацией на примесях алюминий–(азот (2.6 эВ)) [13]; излучательным переходом (зона проводимости)–(акцепторный уровень алюминия (2.8 эВ)) [14]. Сопоставление интенсивностей этих трех полос может сильно отличаться даже в пределах области травления одного образца (отметим, что спектр 1 на рис. 2 не является типичным). Все это указывает на необходимость совершенствования технологии электрохимического травления SiC.

При увеличении τ форма полосы люминесценции сильно изменяется и ее максимум смещается в длинноволновую область (рис. 3). Это также соответствует ранее полученным результатам по исследованию постоянных времени затухания τ_n примесных полос люминесценции в монокристаллическом SiC: величина τ_n для люминесценции, связанной с примесными атомами бора, много больше величины τ_n для люминесценции, связанной с примесными атомами алюминия [15,16]. Наиболее близок к спектру, зарегистрированному в непрерывном режиме, спектр с временной задержкой τ около 30 мкс.

В отличие от ситуации с обычным и пористым кремнием спектральные области излучения нетравленного и пористого карбида кремния совпадают. По этой причине в настоящее время трудно сделать убедительные выводы о принципиальном отличии механизмов излучения карбида кремния до и после анодизации. Основные же отличия спектров заключаются в следующем.

1. Спектр пористого SiC температурно более устойчив; при нагревании от 80 до 300 К интенсивность люминесценции уменьшается более чем на порядок в исходном карбиде кремния по сравнению с пористым SiC.

2. При травлении происходит усиление люминесценции в красной области спектра, а также коротковолновой сдвиг синей границы люминесценции.

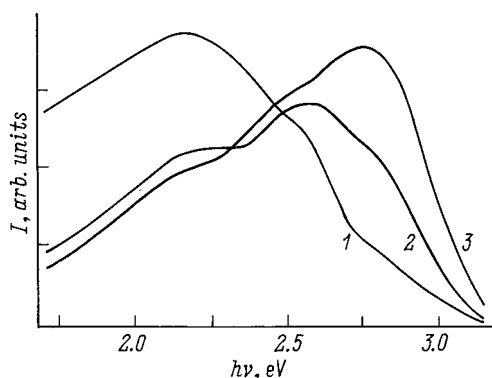


Рис. 2. Три типа спектров люминесценции пористого карбида кремния (квазинепрерывный режим регистрации); $T = 80$ К.

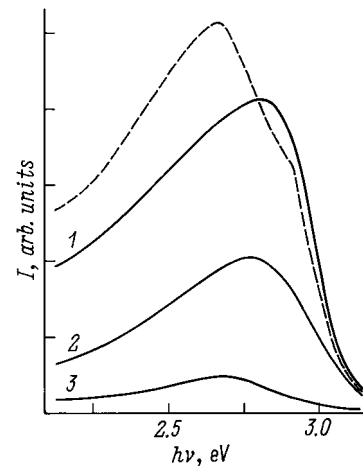


Рис. 3. Спектры люминесценции пористого SiC при $T = 80$ К с временными задержками τ , мкс: 1 — 0, 2 — 8, 3 — 30 (спектры 2 и 3 усилены в 5 и 50 раз соответственно). Штриховая линия — спектр люминесценции той же точки образца, полученный в квазинепрерывном режиме.

В итоге наши результаты не исключают того, что в процессе электрохимического травления (анодизации) SiC образуются наноструктуры на основе Si и SiC, дающие вклад в красную и синюю области спектра люминесценции пористого карбида кремния. Нельзя, однако, исключить образование сложных соединений (типа окислов и силосенов), аналогичных тем, которым приписывается коротковолновое излучение пористого Si. Отметим, однако, что усиление интенсивности для пористого карбида кремния полос люминесценции, характерных для монокристаллического SiC, так же как и сходство свойств этих полос в SiC и в пористом SiC, свидетельствует скорее в пользу образования наноструктур, чем каких-либо новых химических соединений.

В отличие от пористого Si излучение пористого SiC не деградирует заметно при непрерывном интенсивном лазерном возбуждении. Температурная устойчивость пористого карбида кремния делает этот материал перспективным с точки зрения практического использования эффекта электролюминесценции.

Работа выполнена в рамках Государственной программы "Физика твердотельных наноструктур" и при частичной финансовой поддержке Аризонского университета (США).

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Rotestain, R.M. MacFarlane. Phys. Rev. B, **45**, 14171 (1992).
- [3] M. Voos, Ph. Uzan, C. Delalande, G. Bastard, A. Halimaoui. Appl. Phys. Lett., **61**, 1213 (1992).

- [4] R.P. Vasques, R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, T.L. Lin. Appl. Phys. Lett., **60**, 1004 (1992).
- [5] M.S. Brand, H.D. Fuchs, M. Stuzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81**, 307 (1992).
- [6] H.D. Fuchs, M. Stuzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardone. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [7] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura. Appl. Phys. Lett., **64**, 225 (1994).
- [8] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. Письма в ЖТФ, **21**, вып. 3. 64 (1995).
- [9] P. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev., **127**, 1868 (1962).
- [10] J.A. Lely, Ber. Deut. Ceram. Ges., **32**, 229 (1995).
- [11] В.И. Павличенко, И.В. Рыжиков, Ю.И. Сулейманов, Ю.М. Шайдан. ФТТ, **10**, 2801 (1968).
- [12] Э.Е. Виолин, Г.Ф. Хблужанов. ФТТ, **8**, 3395 (1966).
- [13] M. Ikeda, U. Matsunami, T. Tanaka. Phys. Rev. B, **22**, 2842 (1980).
- [14] W. von Műch, W. Kűkzinder, Sol. St. Electorn., **21**, 1129 (1978).
- [15] А.А. Лебедев, Н.К. Полетаев, М.Г. Растегаева, Н.С. Савкина. ФТП, **28**, 1769 (1994).
- [16] М.М. Аникин, Н.И. Кузнецов, А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, А.Л. Сыркин. ФТП, **24**, 1384 (1990).

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence of anodized silicon carbide

V.F. Agekyan, A.A. Lebedev*, A.A. Lebedev*,
Yu.V. Rud'*, Yu.A. Stepanov

St.Petersburg State University,
198904 St.Petersburg, Russia
*Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract The electrochemical etching of the single crystal slabs of 6H-SiC is carried out. It was found that the photoluminescence spectrum changes strongly after such treatment. The temporal decay of the emission bands is measured. The formation of nanostructures may be responsible for the spectrum transformation as in the case with a porous silicon.