

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© И.А.Буянова, И.Я.Городецкий, Н.Е.Корсунская,
Т.Н.Мельник*, И.М.Раренко*, А.У.Савчук, М.К.Шейнкман

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

*Черновицкий государственный университет,
Черновцы, Украина

(Получена 30 июня 1995 г. Принята к печати 31 августа 1995 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции пористого кремния и спектры возбуждения фотолюминесценции, их зависимость от условий получения, травления и низкотемпературного отжига образцов, а также поляризационные характеристики свечения. Показано, что спектры возбуждения люминесценции содержат полосы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, положения которых не зависят от режима получения образцов и положения максимумов полос фотолюминесценции. Наблюдалось исчезновение видимых полос в спектрах возбуждения фотолюминесценции при травлении образцов в растворе HF и последующее их восстановление со временем при незначительном изменении интенсивности возбуждающего ультрафиолетового излучения. На основании полученных результатов предложена новая модель сенсibilизированной люминесценции пористого Si: возбуждение излучения в видимой области является результатом поглощения света сенсibilизатором, расположенным на поверхности p-Si, по-видимому, силоксеном, с последующей передачей возбуждения центрам излучения. Показано, что поляризационные характеристики люминесцентного излучения определяются направлением нитей.

Введение

Фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния (por-Si) до сих пор остается предметом многочисленных исследований. Основным дискутируемым вопросом является природа люминесцирующего материала: квантовые проволоки, образующие слой por-Si [1-3]; кремниевые кластеры [4]; силоксен и его производные, присутствующие на поверхности por-Si [5,6], полисиланы [7], центры на интерфейсе кремний-окисел [8] и др.

Сами по себе спектры ФЛ, широкие и бесструктурные [9], как и изменение характеристик ФЛ в зависимости от условий получения Si и

обработки поверхности, не дали, к сожалению, решающих аргументов в пользу ни одной из трех возможностей. Дополнительным усложняющим обстоятельством является наличие у тонких проволок Si широко развитой поверхности, существенная роль которой признается всеми авторами. Мы полагаем, что дополнительная информация может быть получена из исследований спектров возбуждения ФЛ, а также поляризационных характеристик излучения.

В случае *rot*-Si данные о спектрах возбуждения ФЛ весьма немногочисленны [4,6,10,11]. Несмотря на близкие условия получения *rot*-Si в этих работах и подобные спектры ФЛ, авторы наблюдали два различных типа спектров возбуждения: 1) возбуждение в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне с длинноволновой границей 340÷380 нм, соответствующее, согласно [4,10,11], поглощению Si; 2) спектры в области 370÷600 нм, согласующиеся, по мнению авторов [6], с зонной структурой силоксена. Предполагая, что ФЛ и поглощение возбуждающего излучения происходят в одном и том же материале, авторы разных работ приписали ФЛ различным объектам: кремнию [4,10,11], силоксену [6]. Такая трактовка, однако, является мало убедительной, поскольку как пространственные области, так и сами вещества, поглощающие и излучающие свет, не обязательно должны совпадать. Достаточно упомянуть в качестве примера явление сенсibilизированной люминесценции, а также наши исследования комплексных центров ФЛ [12], в которых возбуждение люминесценции и сама люминесценция происходили в различных частях одного комплекса.

Вопрос о поляризации излучения пористого кремния практически не изучен. В единственной работе, посвященной этому вопросу [13], обнаруженная поляризация ФЛ определялась поляризацией возбуждающего излучения. Это свидетельствует, по мнению авторов, о скрытой оптической анизотропии излучательных переходов при хаотическом распределении осциллирующих диполей. Происхождение этой поляризации осталось не выясненным.

Далее экспериментально обосновывается модель, позволяющая объяснить различия в наблюдаемых спектрах возбуждения ФЛ в предположении, что ФЛ может быть возбуждена в результате поглощения света веществом на поверхности Si, в частности, силоксеном (сенсibilизатором) с последующей передачей возбуждения центрам излучения (возможно, квантовым нитям). Показано, что поляризационные характеристики ФЛ определяются направлением квантовых нитей.

Методика эксперимента

Исследовались образцы *rot*-Si, полученные методом анодного травления монокристаллических пластин Si *p*- и *n*-типа проводимости с ориентацией (100) и (111) в HF в широких интервалах анодных токов и времен травления. Для возбуждения ФЛ использовались либо N₂-лазер, либо ксеноновая лампа ДКСШ-150 с монохроматором МДР-23, а для регистрации — спектрометр ИКС-12 с фотоумножителем ФЭУ-79. ФЛ измерялась стандартным методом фазового синхронного детектирования. Измерения проводились при комнатной температуре.

Поляризационные характеристики люминесцентного излучения исследовались методом поляризационных диаграмм [14]. Эксперимен-

гально изучалась зависимость степени линейной поляризации P фотолюминесценции от направления электрического вектора \mathbf{E} возбуждающего линейно поляризованного света. Поляризационная диаграмма определяется как зависимость степени поляризации P от угла φ :

$$P(\varphi) = \frac{I_{\parallel}(\varphi) - I_{\perp}(\varphi)}{I_{\parallel}(\varphi) + I_{\perp}(\varphi)},$$

где φ — угол между направлениями вектора \mathbf{E} и некоторым выделенным направлением ($\langle 100 \rangle$ в нашем случае), $I_{\parallel}(\varphi)$ и $I_{\perp}(\varphi)$ — интенсивности люминесцентного излучения, поляризованного вдоль этого направления и перпендикулярно ему.

Наличие наведенной поляризации ФЛ, т. е. выполнение неравенства

$$\Delta P(\varphi) = P(0^\circ) - P(90^\circ) \neq 0,$$

является достаточным условием оптической анизотропии центров поглощения и излучения. Их ориентация в кристалле может быть определена по виду поляризационной диаграммы [14].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены спектры ФЛ (I) исследованных образцов. Как и в [9], мы наблюдали смещение положения максимума ФЛ (от 700 до 630 нм) с ростом времени травления и величины анодного тока. Форма спектра не зависела от длины волны возбуждающего излучения как в видимом, так и в УФ диапазоне, но изменялась с ростом его интенсивности W .

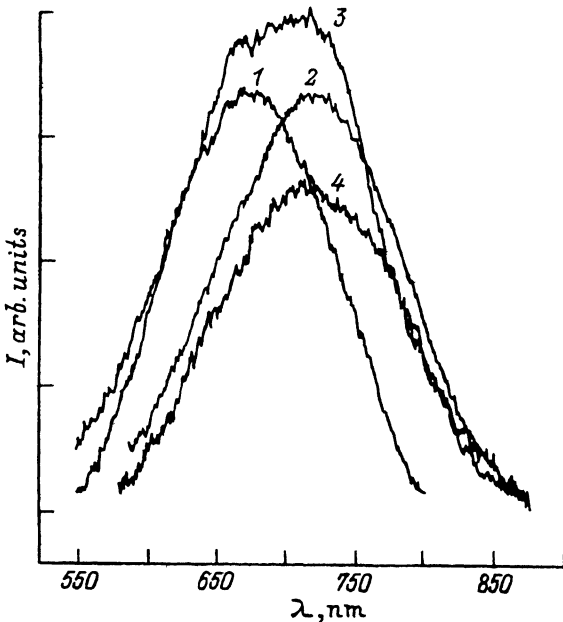


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов *por-Si*, полученных при анодном травлении в течение 60 (1) и 30 мин (2-4) при токе 10 мА. Режим возбуждения ФЛ: 1, 2 — $\lambda_{\text{exc}} = 420$ нм, $W = 0.7$ мВт/мм²; 3 — $\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм, $W = 5$ мВт/мм²; 4 — $\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм, $W = 0.7$ мВт/мм².

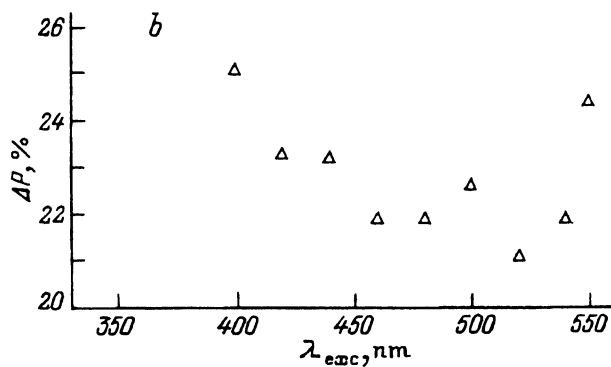
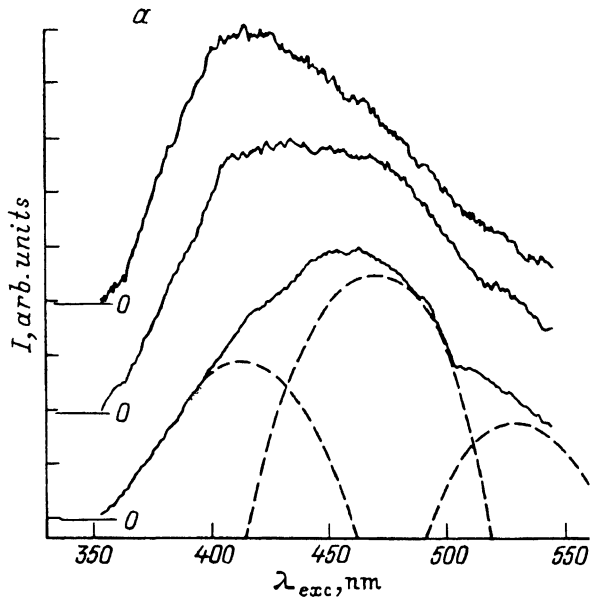


Рис. 2. *a* — характерные спектры возбуждения ФЛ, измеренные на различных образцах; штриховая линия — разложение одного из спектров на компоненты по методу Аленцева-Фока. *b* — зависимость величины наведенной поляризации при $\lambda = 700$ нм от длины волны возбуждения.

Характерные спектры возбуждения ФЛ приведены на рис. 2, *a*. Независимо от режима получения *por-Si*, и, следовательно, от положения максимума ФЛ, измеренные спектры возбуждения состояли из трех полос с максимумами вблизи $\lambda_{exc} = 420, 474$ и 530 нм. Аналогичные спектры возбуждения ФЛ наблюдались в [6]. Соотношение интенсивностей полос в спектрах не зависело от длины волны, но изменялось от образца к образцу (рис. 2, *a*).

Травление образцов в 20%-м водном растворе HF, изменяющее состояние поверхности кремниевых нитей, приводило к полному исчезновению ФЛ при возбуждении в области $\lambda_{exc} = 370 \div 570$ нм, в то время как ее интенсивность при УФ возбуждении (N_2 -лазер) изменялась незначительно. Со временем происходило восстановление сигнала ФЛ при возбуждении излучением видимого диапазона.

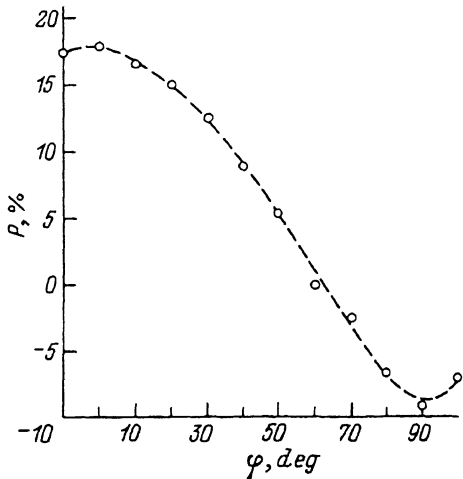


Рис. 3. Поляризационная диаграмма, измеренная на длине волны люминесцентного излучения $\lambda = 700$ нм при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{exc}} = 470$ нм.

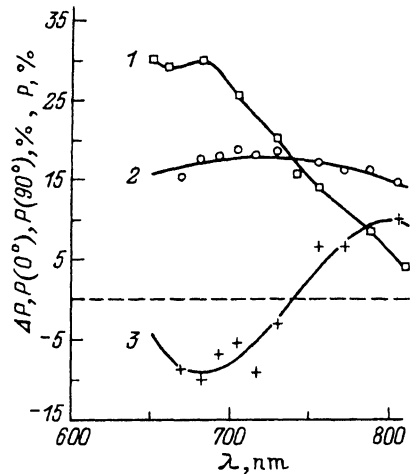


Рис. 4. Зависимость наведенной поляризации ФЛ ΔP (1), а также экстремумов поляризационной диаграммы $P(0^\circ)$ (2) и $P(90^\circ)$ (3) от длины волны ФЛ.

Поляризационные характеристики ФЛ оказались существенно зависящими от ориентации подложки. Для слоев *por*-Si, полученных на подложке с ориентацией (111), спонтанная поляризация люминесцентного излучения составляла $5 \div 7\%$. Возбуждение ФЛ линейно поляризованным светом приводило к значительной поляризации излучения. Степень поляризации зависела от направления электрического вектора возбуждающего излучения по отношению к выделенному (в данном случае $\langle 110 \rangle$) направлению. Измеренная поляризационная диаграмма $P(\varphi)$ приведена на рис. 3. Существенно, что экстремумы диаграммы, т. е. величины $P(0^\circ)$ и $P(90^\circ)$, имеют различные знаки. Величина наведенной поляризации достигала 27% и практически не зависела от длины волны возбуждения — рис. 2, б. В то же время величина P монотонно падала с ростом длины волны люминесценции (рис. 4).

В случае подложки с ориентацией (100) как спонтанная, так и наведенная поляризация ФЛ была слабой.

Обсуждение результатов

Спектроскопия возбуждения фотолюминесценции por-Si. Три факта — 1) независимость спектров возбуждения ФЛ от технологических режимов получения *por*-Si; 2) отсутствие корреляции между положениями полос в спектрах возбуждения ФЛ и спектрах ФЛ; 3) исчезновение после травления в растворе HF сигнала ФЛ в случае возбуждения в области $370 \div 570$ нм при незначительном его изменении в случае УФ возбуждения — позволяют предположить, что процессы поглощения и испускания света обусловлены различными объектами (различными веществами). Отсутствие заметных изменений ФЛ после травления при возбуждении в УФ области, а также обратимость ее изменений при возбуждении в видимом диапазоне свидетельствуют о том,

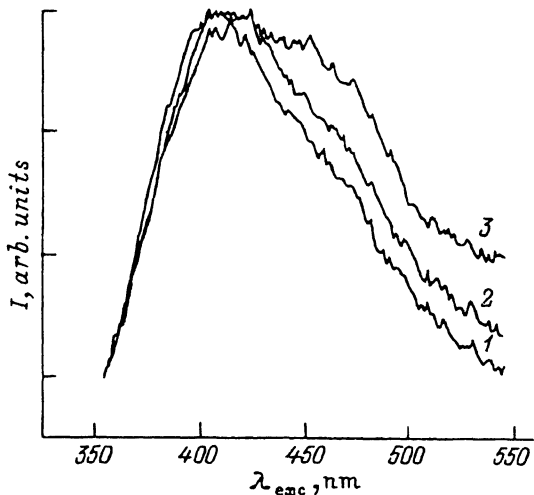


Рис. 5. Трансформация спектра возбуждения ФЛ при низкотемпературном отжиге (200 °С): 1 — исходный образец, 2 — после отжига в течение 30 мин, 3 — после отжига в течение 2 ч.

что травление практически не изменяет характеристики излучающего объекта. Следовательно, уменьшение сигнала ФЛ при возбуждении в видимой области обусловлено удалением сенсibilизатора, а последующий рост ФЛ — его повторным образованием. Рассмотрим возможную природу поглощающего и излучающего объектов.

В качестве сенсibilизатора люминесценции *por*-Si, по-видимому, можно рассматривать силосен. Действительно:

а) структура спектров возбуждения ФЛ в видимом диапазоне не согласуется со структурой соответствующих спектров как пористого, так и кристаллического кремния [15], но соответствует особенностям энергетической структуры силосена [16];

б) низкотемпературный отжиг, увеличивающий долю более узкозонных модификаций силосена [5], приводит к росту вклада длинноволновых компонент в спектрах возбуждения ФЛ — рис. 5; существенно, что положение максимума ФЛ при этом остается практически неизменным;

в) известно [5], что травление в водном растворе HF вызывает растворение силосена, а выдерживание образцов на воздухе — его образование; это согласуется с исчезновением ФЛ после травления и последующим восстановлением сигнала со временем при возбуждении в области 370÷570 нм.

Что касается природы излучающего объекта, то о нем можно сказать следующее: он пространственно не совпадает с поглощающим объектом и расположен либо преимущественно в глубине пористого слоя (в случае, если результаты травления таковы, что имеется неравномерное и неодинаковое распределение поглощающего и излучающего объектов по толщине пористого слоя), либо на интерфейсе (поверхность кремниевых нитей) — окисел, или же свечение связано с самими кремниевыми нитями.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что с сидоксеном, по-видимому, преимущественно связана не $\Phi\text{Л } \text{por-Si}$, а ее возбуждение.

Как следует из предложенной модели, возможной причиной различия в спектрах возбуждения $\Phi\text{Л } \text{por-Si}$ является различное состояние его поверхности и, следовательно, различные вклады разных механизмов возбуждения.

Поляризационная спектроскопия. Наличие наведенной поляризации $\Phi\text{Л}$ доказывает оптическую анизотропию излучающего объекта. Полученные результаты свидетельствуют о том, что источник люминесцентного излучения связан с нитями пористого кремния или их поверхностью, поскольку ориентация оптических диполей, как будет показано далее, определяется именно направлением этих нитей.

Известно, что ориентация оптических диполей может быть определена по форме поляризационной диаграммы. Наблюдаемые экспериментально для подложек (111) особенности поляризационной диаграммы (величина $\Delta P \simeq 27\%$, разные знаки поляризации в экстремумах диаграммы) соответствуют [14] единственной возможной ориентации поглощающего и излучающего диполей (линейного либо кругового) — $\langle 100 \rangle$ в кубической решетке. Вдоль этого направления, как следует из результатов просвечивающей электронной микроскопии [17], ориентированы нити пористого кремния при травлении подложек Si любой кристаллографической ориентации, по крайней мере при малых токах анодного травления. Таким образом, ориентация оптического диполя совпадает с направлением Si-нитей. Отличие степени поляризации от максимально возможной для линейного диполя может свидетельствовать о вкладе переходов с круговой поляризацией.

Анализ результатов в случае подложек (100) согласуется со сделанным выше выводом. Действительно, как показывает анализ [14], только для ориентации диполей $\langle 100 \rangle$ наведенная поляризация должна отсутствовать ($P = 0$) в используемой геометрии опыта. Однако в этом случае можно ожидать достаточно высокую спонтанную поляризацию люминесценции, что не наблюдается в эксперименте. Это можно объяснить сбалансированным вкладом в $\Phi\text{Л}$ нитей, ориентированных вдоль различных ориентационно вырожденных направлений $\langle 100 \rangle$. При этом небольшой вклад оптических переходов с круговой поляризацией может обеспечить возбуждение нитей, ориентированных ортогонально подложке, а меньшая вероятность их возбуждения может компенсироваться большим их количеством по сравнению с нитями, лежащими в плоскости подложки. О присутствии нитей, ориентированных во всех возможных направлениях $\langle 100 \rangle$, а также о преобладании нитей, направленных ортогонально подложке, свидетельствуют результаты просвечивающей электронной микроскопии [17]. Поскольку количество нитей в разных направлениях может зависеть от условий травления, естественно ожидать возможность нарушения такого баланса для разных образцов и, следовательно, возможное появление слабой спонтанной поляризации. Это полностью соответствует полученным экспериментальным данным: в некоторых образцах действительно наблюдалась слабая поляризация разного знака (от -7% до $+6\%$).

Следует отметить существенное отличие поляризационных характеристик люминесцентного излучения, наблюдаемых в данной работе,

от результатов [13], где поляризация определялась не анизотропией самого излучающего объекта, а задавалась поляризацией возбуждающего излучения. Возможной причиной этого расхождения может быть хаотическое распределение излучающих диполей — квантовых нитей в [13], что реализуется при больших токах анодного травления [18].

Если оптическая анизотропия обусловлена геометрией нитей, то естественно ожидать уменьшения степени анизотропии с увеличением толщины нити. Это должно приводить к падению величины наведенной поляризации с ростом длины волны ФЛ, что и наблюдается на опыте (см. рис. 3, а также [13]).

Вопрос о природе поляризации излучения требует дальнейших исследований. Однако *a priori* можно предположить, что анизотропия оптических переходов может быть связана с изменением постоянной решетки в направлении, перпендикулярном длине нити [19].

Выводы

Таким образом, в данной работе предложен и обоснован экспериментально новый механизм возбуждения фотолюминесценции пористого кремния в результате поглощения света сенсификатором на его поверхности и последующей передачи возбуждения центрам свечения. Показано, что поляризационные характеристики свечения определяются направлением нитей.

Авторы выражают благодарность Американскому физическому обществу за финансовую поддержку в соответствии с грантом Т.32Г-0115-0925.

Список литературы

- [1] J. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Liglon, F. Muller, R. Romestain, R. Macfarlane. Phys. Rev. B, **45**, 14171 (1992).
- [2] V.M. Asnin, N.S. Averkiev, A.V. Churilov, I.I. Markov, N.E. Mokrousov, A.Yu. Silov, V.I. Stepanov. Sol. St. Commun., **87**, 817 (1993).
- [3] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. J. Phys. C, **5**, L91 (1993).
- [4] Y. Kanemitsy, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 411 (1993).
- [5] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breirschwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [6] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzman, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81**, 307 (1992).
- [7] J.M. Lavine, S.P. Sawan, Y.T. Shieh, A.J. Bellezza. Appl. Phys. Lett., **62**, 1099 (1993).
- [8] S.M. Prokes, O.J. Glembovski. Phys. Rev. B, **49**, 2238 (1993).
- [9] М.С. Бреслер, И.Н. Ясевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [10] H. Aoyagi, A. Motohashi, A. Kinoshita, T. Aono, A. Satou. Japan. J. Appl. Phys., **32**, L1 (1993).
- [11] T. Motohiro, T. Kachi, F. Miura, Y. Takeda, J. Hyodo, S. Noda. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L207 (1992).
- [12] И.А. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТП, **20**, 1791 (1986).
- [13] А.Н. Старухин, А.А. Лебедев, Б.С. Разбирин, Л.М. Капитонов. Письма ЖТФ, **18**, 60 (1992).
- [14] I.A. Buyanova, E.I. Oborina, S.S. Ostapenko. Semicond. Sci. Techn., **4**, 797 (1989).
- [15] T. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P.A. Badoz. Appl. Phys. Lett., **62**, 1155 (1993).
- [16] P. Deak, A. Hopner, A. Brietshwerdt. Adv. Sol. St. Phys., **32**, 1 (1992).

- [17] S.-F. Chuang, S.D. Collins, R.L. Smith. Appl. Phys. Lett., **55**, 675 (1989).
[18] V.P. Parkhutik, J.M. Albella, J.M. Martinez-Duart, J.M. Gomez-Rodriguez, A.M. Baro. Appl. Phys., Lett., **62**, 366 (1993).
[19] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J.C. Pfister, A. Freund. J. Cryst Growth, **68**, 727 (1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Sensitized luminescence of porous silicon and its polarization characteristics

I.A. Buyanova, I. Yu. Gorodetsky, N.E. Korsunskaya, T.N. Melnik,
I.M. Rarenko*, A.U. Savchuk, M.K. Sheinkman*

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences,
252650 Kiev, the Ukraine

*Chernovtsy State University, Chernovtsy, the Ukraine

A study has been made of both photoluminescence and photoluminescence excitation spectra of porous silicon, as well as of their transformation during etching and low-temperature annealing. The results obtained are explained within a new model of sensitized photoluminescence of porous silicon. It is assumed that emission is to be excited due to visible light absorption by siloxene at the surface of Si skeleton with subsequent transfer of the excitation to luminescence centers. It is shown that polarization characteristics of photoluminescence are determined by the wire orientation.
