

## Поляризационная память в пористом окисленном слое SiC

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

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

(Получена 21 января 1997 г. Принята к печати 25 февраля 1997 г.)

Обнаружена поляризация и поляризационная память импульсной фотолюминесценции на пористых слоях, полученных на микрокристаллических пленках кубического SiC, осажденных на кремниевые подложки. Пористый слой подвергнут электрохимическому окислению. Предложена качественная модель, поясняющая механизм возникновения поляризации фотолюминесценции при линейно поляризованном возбуждении.

Пористые наноразмерные полупроводниковые материалы привлекают к себе внимание исследователей благодаря возможности наблюдения интенсивной широкополосной фотолюминесценции (ФЛ), возникновение которой связывают с квантово-размерными эффектами в нанокристаллах. Исследования поляризации и поляризационной памяти ФЛ в образцах пористого Si [1–4] дали возможность сделать выводы о геометрических очертаниях кристаллитов (модель более или менее вытянутых эллипсоидов) при том или ином способе приготовления материала, о распределении их в случае создания пористого слоя на разных кристаллографических плоскостях исходного кристалла. Однако теоретическая модель, описывающая механизм возникновения поляризации ФЛ, представленная в работе [3], является чисто классической (хаотически расположенные эллипсоидальные кристаллиты в поле световой волны), и она не объясняет ни спектральной, ни временной зависимости степени поляризации ФЛ.

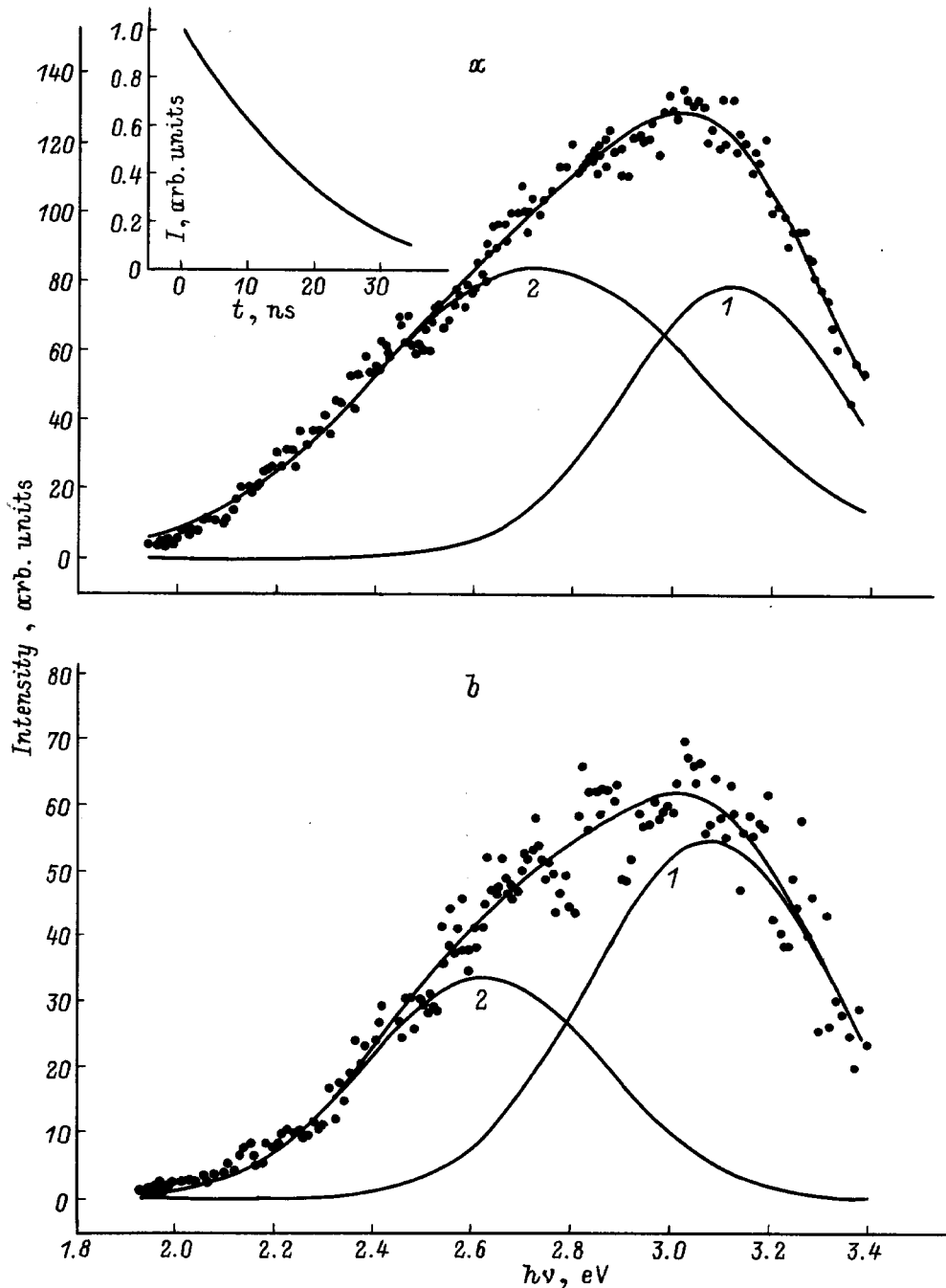
Поляризационная память наблюдалась и в ряде аморфных полупроводников, таких как  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ,  $a\text{-C:H}$ ,  $a\text{-As}_2\text{S}_3$  [5–7]. Авторы указанных работ связывают природу данного эффекта с наличием малых кластеров более узкозонного состава, находящихся в остове более широкозонного материала. Это, например, имеет место в  $a\text{-C:H}$  [6] или  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  [5], где кластеры, включающие графитоподобные ( $sp^2$ ) углеродные связи, встраиваются в структурную сетку с углеродными связями  $sp^3$ . Авторы считают, что если фотовозбужденные пары локализованы в малых кристаллитах, поляризационная память может сохраняться достаточно длительное время, в результате чего излучение ФЛ оказывается поляризованным. Таким образом, поляризационная память как бы отражает степень локализации возбужденных светом носителей [5]. В работе [5] указывалось, что первопричиной возникновения поляризационной зависимости ФЛ является анизотропия валентных связей, поскольку валентная зона аморфного SiC построена из  $p$ -орбиталей Si и C. Таким образом, по существу подразумевается эффект "выстраивания" неравновесных носителей, исследованный в кристаллических объемных полупроводниках типа GaAs [8],  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . Но поляризация в последнем случае наблюдается только для "горячей" ФЛ, так как достаточно испускания нескольких фононов, чтобы поляризационная память исчезла. В  $a\text{-SiC}$  достаточно большая

степень поляризации регистрировалась для ФЛ термолизованных носителей, и она довольно слабо зависела как от энергии кванта возбуждения, так и от энергии кванта высвечивания. Это, на наш взгляд, делает приведенное объяснение не очень правдоподобным.

В связи с вышеизложенным вопрос о наличии поляризационной памяти и ее характеристиках интересен с точки зрения указанных выше проблем и для пористого SiC. В исследованиях пористого SiC [9–13], опубликованных до настоящего времени, вопрос о наличии поляризационной памяти не обсуждался. Между тем исследование этой проблемы может помочь в разрешении вопроса о наличии и форме наноструктурных кристаллитов, обуславливающих проявление квантово-размерных эффектов в ФЛ. Дело в том, что в упомянутых выше работах [9–13] спектральный максимум наблюдаемого из пористых слоев излучения находился в окрестности  $2.45 \div 2.6$  эВ. Поскольку данные слои готовились на кристаллах  $6H\text{-SiC}$ , ширина запрещенной зоны которого порядка 3.1 эВ, в работе [13] было сделано заключение о том, что появление данной полосы ФЛ связано с созданием дефектов в процессе анодного травления кристалла. В наших работах [14,15] высказывалось предположение о том, что природа данного свечения связана с наноразмерными слоями кубической фазы, появляющейся на границах пор при электролитическом травлении гексагонального  $6H\text{-SiC}$ , использованного для создания пористого слоя. Расширение полосы ФЛ в коротковолновую сторону, достигаемое вариацией условий приготовления слоя, можно связать при этом с квантово-размерными эффектами, но уже в кубических кристаллитах (ширина запрещенной зоны объемного  $3C\text{-SiC}$   $E_g = 2.3$  эВ).

В связи с изложенным в работе [15], нами были проведены исследования пористых слоев, полученных на кубических поликристаллических пленках SiC, выращенных на кремниевых подложках [16]. С целью пассивации разветвленной пористой поверхности указанные слои покрывались пленкой окисла с помощью электролитического процесса в водном растворе HCl. В этом случае наблюдалась интенсивная и очень широкополосная ФЛ, коротковолновый край которой достигал  $3.4 \div 3.5$  эВ.

Анодное окисление поверхности пористого слоя использовалось многократно и при создании излучающих в зелено-голубой области ( $h\nu_{\text{max}} = 2.4$  эВ) образцов пористого Si. Интенсивность ФЛ в этом случае возрастала



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции пористого SiC при температуре  $T$ , К: 90 (а) и 300 (б) и их аппроксимация двумя гауссовскими контурами. На вставке — характеристика импульса фотолюминесценции в процессе спада.

на несколько порядков. Однако, если в первых работах считалось, что данный эффект связан с пассивацией поверхности слоя [17] и существенным уменьшением скорости поверхностной рекомбинации, то в дальнейшем появились работы (см., например, [18]), где делался вывод о том, что источники излучения находятся в пленке окисла или на его интерфейсе с кристаллитами. Этот вывод делался на основе исследования как разрешенных во времени спектров, так и кинетики ФЛ при различных

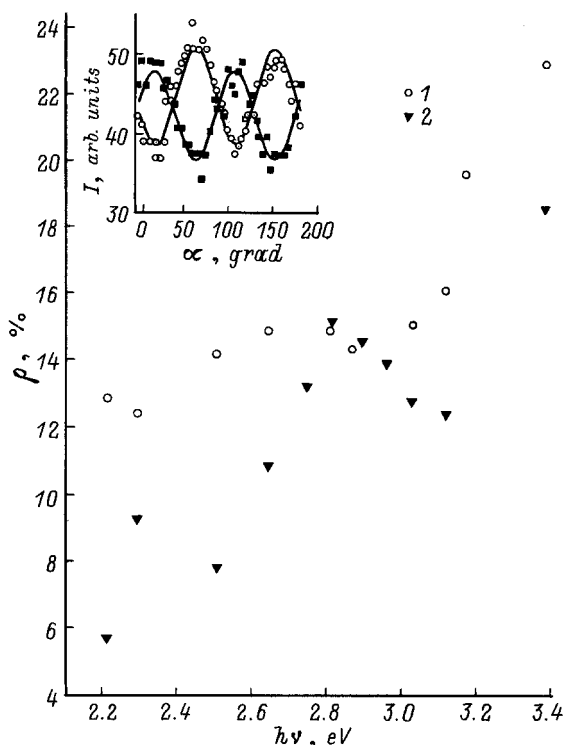
энергиях квантов возбуждающего излучения. Исследование поляризационных характеристик ФЛ в работе [18] не проводилось. Между тем именно наличие поляризационной памяти, а также зависимость степени поляризации от направления поляризации возбуждающего излучения, существенно различная для разных кристаллографических плоскостей Si (данные характеристики исследованы для пористого Si в работе [19]), свидетельствует о том, что и в окисленных слоях пористого Si основным

источником излучения являются анизотропные по форме наноразмерные кристаллиты.

Поэтому в настоящей работе, помимо спектров ФЛ, исследовались явления поляризационной памяти, зависимости степени поляризации от длины волны излучения, а также от времени.

## Методика эксперимента

Исследования ФЛ проводились с возбуждением образца излучением импульсного азотного лазера ( $h\nu = 3.68$  эВ), имеющего длительность импульсов 10 нс и частоту следования 50 имп/с. Спектры излучения (рис. 1) исследовались с помощью двойного спектрометра ДФС-12 и фотоумножителя ФЭУ-79. После широкополосного усиления и импульсного синхронного детектирования со стробом 4 нс сигналы поступали в ЭВМ. Для измерения поляризационных характеристик перед входной щелью спектрометра устанавливался пленочный анализатор, а на пути возбуждающего луча — призма Глана и полуволновая фазовая пластина. Поворот поляризации лазерного излучения приводил к повороту плоскости поляризации ФЛ, что вызывало модуляцию интенсивности ФЛ после прохождения через анализатор. Далее анализатор поворачивался на  $90^\circ$  и повторно измерялась зависимость интенсивности ФЛ от угла поворота



**Рис. 2.** Спектральная зависимость степени поляризации фотолуминесценции пористого SiC при температуре  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 90. На вставке — зависимость интенсивности фотолуминесценции ( $h\nu_{\text{пер}} = 2.8$  эВ) от угла поворота полуволновой фазовой пластины для двух взаимно перпендикулярных положений анализатора.

фазовой пластины. На вставке к рис. 2 показаны характерные зависимости, дающие возможность определить степень поляризации ФЛ для данной длины волны. Зазор между центральными линиями обеих синусоид связан с поляризационной зависимостью чувствительности спектрометра.

Измерения проводились на пористом слое, полученном на поликристаллической пленке кубического SiC толщиной 2.15 мкм, осажденной на кремниевую подложку. Исходная пленка была существенно не стехиометрична. Ширина ее запрещенной зоны, полученная из спектров краевого поглощения, составляла 1.76 эВ [16]. Анодное травление пленки проводилось в водно-спиртовой смеси HF в течение 1 мин, затем полученный пористый слой подвергался электрохимическому окислению в водном растворе HCl в течение 8 мин. Окисленные пленки интенсивно люминесцировали при наблюдении их в люминесцентном микроскопе "Люмам Р-2". Поскольку при воздействии на образец ультрафиолетового излучения импульсного азотного лазера наблюдалась заметная деградация ФЛ [16], образец до измерения спектров выдерживался под лучом лазера в течение 20 мин, после чего сигнал ФЛ уже слабо менялся во времени.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ, полученные от вышеупомянутого образца при  $T = 90$  (а) и 300 К (б), в момент времени, соответствующий максимумам импульсов возбуждения и ФЛ (максимумы указанных импульсов и их характеристики в процессе спада (см. вставку к рис. 1, а) практически совпадают в пределах временного разрешения системы регистрации порядка 15 нс). Указанные спектры довольно похожи, они хорошо описываются двумя гауссовыми контурами с энергиями максимумов в окрестности 2.7 и 3.1 эВ. Однако параметры указанных контуров (см. таблицу) заметно различаются для двух температур, при которых получены спектры.

Температурные сдвиги пиков существенно неодинаковы (0.101 эВ для более длинноволновой голубой полосы (2) и 0.039 эВ для более коротковолновой фиолетовой (1)), что говорит о различной физической природе той и другой системы излучателей. Очень различны и температурные изменения ширины  $\Delta h\nu$  и амплитуд  $I_{\text{max}}$  указанных контуров. С понижением  $T$  и амплитуда, и ширина полосы 2 существенно возрастают, тогда как для коротковолновой полосы 1 амплитуда возрастает незначительно, и ширина полосы изменяется слабо. Такая относительно слабая температурная зависимость полосы 1 указывает на локализацию избыточных носителей, дающих вклад в излучательную, по-видимому, "близнецовую" рекомбинацию, а энергетические характеристики — на существенную роль квантово-размерных эффектов.

$T, K$	№ пика	$h\nu_{\max}, \text{эВ}$	$\Delta h\nu, \text{эВ}$	$I_{\max}, \text{отн.ед.}$	$\bar{I}, \text{отн.ед.}$
90	1	3.12	0.447	78.07	43.74
	2	2.727	0.679	83.76	71.26
300	1	3.081	0.486	54.68	33.29
	2	2.626	0.483	33.66	20.39

*Примечание.*  $h\nu_{\max}$  — положение пика люминесценции,  $\Delta h\nu$  — его ширина,  $I_{\max}$  — интенсивность люминесценции при  $h\nu_{\max}$ ,  $\bar{I}$  — интегральная фотолюминесценция (площадь под расчетными кривыми спектра).

На рис. 2 приведены зависимости степени поляризации  $\rho$  от энергии кванта излучения ФЛ при  $T = 90$  и  $300$  К. При наибольшей энергии кванта (3.4 эВ) для обеих температур регистрируются наибольшие значения степеней поляризации. Они постепенно спадают от 0.23 до 0.13 (300 К) при уменьшении энергии кванта излучения от 3.4 до 2.2 эВ, причем при 300 К значения  $\rho$  оказываются бóльшими, а спад их — более медленным. При 90 К этот спад не совсем монотонный.

Сравнительно слабые температурные зависимости степени поляризации, а также амплитуды широкой полосы с энергией в максимуме порядок 3.12 эВ, выделенной в спектрах ФЛ, и быстрый временной спад импульсов ФЛ — весь комплекс указанных фактов позволяет заключить, что источниками излучения в данном случае являются локализованные в малых анизотропных кристаллитах электронно-дырочные пары, т.е. локализованные экситоны. При этом существенное расширение спектра в коротковолновую область указывает на проявление квантово-размерных эффектов в этих кристаллах.

В работе [20], где изучался пористый Si, из эллипсометрических измерений было выяснено, что для пористого слоя, созданного на плоскости (100), величины диэлектрических констант  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  оказываются неравными. Из электронно-микроскопических измерений [21,22] известно, что вытянутые кристаллиты в данном случае преимущественно ориентированы в направлении [100] и, таким образом, неравенство  $\varepsilon_{\parallel}$  и  $\varepsilon_{\perp}$  отражает, по-видимому, различную структуру электронного энергетического спектра вдоль и поперек оси кристаллита. Можно предполагать, что это и определяет наличие степени поляризации ФЛ, сохраняющейся в течение достаточно большого времени ( $\sim 10$  мкс). В случае исследованных в данной работе образцов SiC время жизни носителей оказывается достаточно малым ( $< 15$  нс). Тем не менее, учитывая другие вышеупомянутые особенности поведения ФЛ, мы полагаем, что механизм возникновения поляризационной памяти является единым. Возбужденные квантами света электроны, у которых направление скорости оказывается перпендикулярным оси кристаллита, рассеиваются на колебаниях решетки и термолизуются преимущественно в более низкие энергетические состояния, изменяя направление скорости. Те же носители, у которых в результате фотовозбуждения скорость была сориентирована вдоль оси кристаллита, для изменения ее направления в результате процесса рас-

сеяния должны обязательно получить добавочную энергию, чтобы преодолеть энергетический барьер. В результате в каждом кристаллите создается ориентированное в импульсном пространстве распределение избыточных носителей. Следует учесть, что темп генерации носителей зависит от угла между направлением поляризации возбуждающего света и большой осью кристаллита. Темп рекомбинации должен зависеть как от концентрации (в случае преимущественно излучательной рекомбинации), так и от направления скорости носителей.

Степень поляризации излучения ФЛ

$$\rho \sim \frac{\langle \tau_{\text{rel}} \rangle}{\langle \tau_{\text{rel}} + \tau_0 \rangle},$$

где  $\tau_{\text{rel}}$  — время релаксации ориентированного состояния носителей в кристаллите,  $\tau_0$  — время их жизни; усреднение берется по ансамблю кристаллитов. Для термолизованных избыточных носителей указанные величины могут быть в принципе одного порядка, но их температурные зависимости, по-видимому, различны и должны определять температурную зависимость  $\rho$ . Уменьшение степени поляризации с увеличением длины волны ФЛ может быть связано с излучением более крупных кристаллитов (возможно также, что более крупные кристаллиты имеют меньшую анизотропию формы). Кроме того, конечно, возможны излучательные процессы, связанные с примесными уровнями, дефектами, состояниями на границе кристаллитов. Выяснить и проследить, каким образом сохраняется поляризованность излучения ФЛ и в этом случае — дело дальнейших исследований.

Авторы благодарны В.Е. Челнокову за внимание к работе.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-04115), а также частичной поддержке Министерства науки России (проект 1-079/4) и Аризонского университета США.

## Список литературы

- [1] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, Н.Н. Зиновьев, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, **58**(6), 417 (1993).
- [2] A.V. Andrianov, D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetskii. Phys. Sol. St., **35**, 1323 (1993).
- [3] D. Kovalev, M. Ben Chorin, J. Diener, F. Koch, A.L. Eftros, M. Rosen, M.A. Gippius, S.G. Tikhodeev. Appl. Phys. Lett., **67**, 1585 (1995).
- [4] H. Koyama, N. Koshida. Phys. Rev. B, **52**, 2649 (1995).
- [5] V. Masumoto, H. Kunitomo, S. Shinoya, H. Munekata, H. Kukimoto. Sol. St. Commun., **51**, 209 (1984).
- [6] Rusla, Gehan A.J. Amaratunga, J. Robertson. Phys. Rev. B, **53**, 16306 (1996).
- [7] K. Murayama, M.A. Bösch. Phys. Rev. B, **25**, 6542 (1982).
- [8] В.И. Земский, Б.П. Захарченя, Д.М. Мирлин. Письма ЖЭТФ, **24**(2), 96 (1976).
- [9] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futaki, H. Mimura, Y. Kanemitsu. Appl. Phys. Lett., **64**, 226 (1994).

- [10] A.O. Konstantinov, C.I. Harris, E. Yanzen. Appl. Phys. Lett., **65**, 2699 (1994).
- [11] J.S. Shor, L. Bemis, A.D. Kurtz, M. Memillan, W.J. Choyke, I. Grimberg, B.Z. Weiss. In: *Silicon Carbide and Related Materials*, ed. by M.G. Spenscer et al. Inst. Phys. Conf. (IOP, Bristol, 1993) Ser. N 137. p. 193.
- [12] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **21**(3), 64 (1995).
- [13] A.O.Konstantinov, A. Henry, C.I. Harris, E. Yanzen. Appl. Phys. Lett., **66**, 2250 (1995).
- [14] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. ФТП, **29**, 2122 (1995).
- [15] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, Е.Г. Гук, П.А. Иванов, А.А. Мальцев. ФТП, **30**, 1064 (1996).
- [16] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук, А.Ю. Рогачев. ФТП, **31**, 420 (1997).
- [17] A. Bsiesy et al. Surf. Sci., **254**, 195 (1991).
- [18] S. Komuro, T. Kato, T. Morikava. J. Appl. Phys., **80**, 1749 (1996).
- [19] F. Koch. Тез. докл. 2-й Рос. конф. по физике полупроводников (СПб.-Зеленогорск, 1996) p. 118.
- [20] P. Basmaji, V.S. Bagnato, V. Grivickas, G.I. Surdotovich, R. Vitlina. Thin Sol. Films, **223**, 131 (1993).
- [21] A.G. Cullis, L.T. Canham, G.H. Williams, P.W. Smith, O.D. Dosser. MRS Proc., **283**, 257 (1993).
- [22] O. Teschke, F. Alvarez, L. Tessler, M.U. Kleinke. Appl. Phys. Lett., **63**, 1927 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## **Polarization retention in photoluminescence of porous oxidized silicon carbide**

A.M. Danishevskii, A.Yu. Rogachev, V.B. Shuman, E.G. Guk

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Investigations of spectral, kinetic and polarization photoluminescence (PL) characteristics of porous layers created on microcrystalline cubic SiC films deposited on silicon substrates were fulfilled. There is a wide band with the maximum 3.1–3.15 eV which rather weakly depends on temperature. So we connect it with radiation of excitons localized in small crystallites. Polarization and polarization retention of PL were observed at two temperatures (90 and 300 K) for various wavelengths of radiation. A qualitative model of the phenomenon connected with anisotropic properties of the crystallites and quantum confined effects was suggested.