

УДК 535.372

© 1993

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С РАЗРЕШЕНИЕМ ВО ВРЕМЕНИ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ КИНЕТИКИ ВИДИМОГО СВЕЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М. Е. Компан, Р. Лайхо

В работе методом двойного временного стробирования получены спектры люминесценции для различных образцов пористого кремния в различные моменты времени после возбуждения. Из данных следует, что контур полосы эволюционирует во времени, смещаясь с увеличением задержки в длинноволновую сторону. Обсуждаются причины этого явления.

Также показано, что резонансное возбуждение в области длин волн полосы люминесценции не приводит к испусканию характерного для пористого кремния свечения.

Последовавшее за основополагающей работой [1] осознание того, что при анодном травлении кремния можно получать образцы с высокой эффективностью люминесценции в видимой области, привело к взрывообразному увеличению числа работ, посвященных исследованию этого явления. Несмотря на это, многие фундаментальные аспекты данной проблемы даже не затронуты исследователями. В частности, не получил развития вопрос о соотношении видимой полосы люминесценции и предполагаемого характера свечения квантоворазмерного осциллятора. В то же время можно ожидать, что именно исследования в данном направлении позволили бы обоснованно остановиться на одной из двух основных концепций — первоначальной, предполагающей наличие квантоворазмерных областей [1], или другой, приписывающей видимое излучение сложным молекулам силанового ряда, например [2]. В данной работе мы будем исходить из предположения, что природа видимого свечения пористого кремния не определена окончательно, и для источника видимого свечения будем пользоваться обобщающим термином — «осциллятор».

В [1] в качестве примера приведена иллюстрация, в которой показана плоскость, заполненная квантоворазмерными областями одного размера. Тем не менее достаточно быстро вслед за этим было показано, что реальная структура поверхности пористого кремния, скорее, напоминает коралл или губку и, таким образом, пористый кремний является типично разупорядоченным образованием [3]. В соответствии с этим видимая полоса люминесценции представляет собой суперпозицию вкладов отдельных осцилляторов и исследование природы этого явления должно учитывать распределение свойств отдельных осцилляторов по разупорядоченной системе.

Экспериментальные методы исследований, позволяющие получать информацию об отдельных элементах разупорядоченных систем из неоднородно-уширенных спектров, были развиты раньше (например, для исследования стекол), и мы будем предполагать их известными [4].

Предметом анализа в данной работе является кинетика видимого свечения пористого кремния. Известно, что свечение происходит в значительном диапазоне длин волн и времен затухания свечения [5], причем конкретные значения величин зависят в том числе и от условий создания слоев пористого кремния.

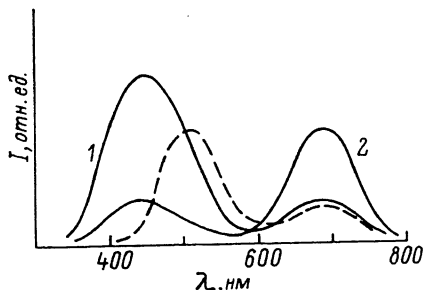


Рис. 1. Спектр люминесценции пористого кремния при возбуждении эксимерным лазером и с интегральной по времени регистрацией.

1 — спектр образца с видимым зеленым свечением, 2 — с желто-оранжевым. Штриховая кривая — результат при регистрации с фильтрами. $T = 300$ К.

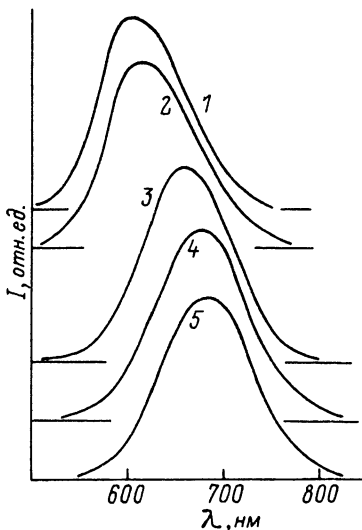


Рис. 2. Спектры люминесценции, зарегистрированные с временным разрешением.

Задержки (мкс): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 100, 4 — 200, 5 — 300. Кривые нормированы в максимуме интенсивности. $T = 300$ К.

Кроме того, в опубликованных работах имеется достаточно широкий разброс данных о спектрах и кинетике люминесценции. В соответствии с этим мы полагали, что более информативными являются не конкретные значения величин, а качественные функциональные зависимости, такие как характер эволюции спектра люминесценции за время свечения после импульсного возбуждения. Такой подход является типичным при исследовании разупорядоченных систем. Для примера укажем, что именно подобный спектрально-кинетический анализ позволил установить природу собственной полосы люминесценции суперионного проводника RbAg_4I_5 [6].

В экспериментах для возбуждения люминесценции нами использовалось излучение импульсных газовых лазеров на молекулярном азоте и смеси $\text{Xe}-\text{HCl}$ с длинами волн излучения 337 и 308 нм соответственно. Отличием регистрирующей части нашей установки от стандартной было использование помимо чисто электронных средств задержки регистрации быстрого механического затвора, перекрывавшего входную щель оптического тракта на время действия импульса возбуждения. Использование затвора позволяло эффективно подавлять рассеянный свет возбуждения без насыщения фотоприемника. Время открывания затвора составляло единицы микросекунд, и это не позволяло исследовать в данной работе наиболее быстрые компоненты свечения.

Образцы для исследования получались из эпитаксиальных слоев кремния p -типа с исходным удельным сопротивлением $15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ по различной технологии травления — как по описанной в [1] и последующих работах, так и по собственным вариантам технологии, направленным на получение более однородных слоев.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1, 2. На рис. 1 приведен интегральный спектр люминесценции, регистрируемый в области от 340—800 нм. В спектре можно выделить две области: область видимой желто-оранжевой люминесценции (500—700 нм) и область свечения в ближнем ультрафиолете. Соотношение интенсивностей двух основных полос менялось от образца к образцу. Насколько нам известно, свечение в ультрафиолетовой области наблюдается

первые. При исследовании в регистрации упомянутого выше затвора в спектре регистрируется только полоса видимой люминесценции. Это хорошо согласуется с тем, что целым рядом авторов значительные времена послесвечения наблюдались именно для видимой люминесценции. Природу свечения в ближнеультрафиолетовой области на базе имеющихся данных трудно предположить определенно, поскольку подобное бесструктурное свечение наблюдается при аналогичных условиях возбуждения у значительного числа объектов. Поэтому, хотя источник этого излучения находится на поверхности исследуемых образцов, трудно быть уверенным, что это свечение имеет отношение к проблеме пористого кремния.

Тем не менее в методическом плане это свечение представляет интерес, так как учет его может приводить к регистрации ложных эффектов. В частности, некоторые из исследованных нами образцов при визуальном контроле давали зеленоватое свечение. Стандартная конфигурация оптической части регистрационной установки с использованием светофильтров для поглощения света возбуждения (в нашем случае применялись фильтры марок ЖС и БС) приводит, как можно ожидать, к регистрации спектра с максимумом в области длин волн 500—540 нм (показан на рис. 1 штриховой линией). При тех же условиях, но без светофильтров зеленая полоса в спектре не регистрируется, а спектр состоит из двух широких полос в желто-оранжевой и ближнеультрафиолетовой области спектра (кривая 1 на рис. 1).

Совокупность этих наблюдений может быть достаточно просто объяснена следующим образом: полоса люминесценции с максимумом в зеленой области в нашем случае отсутствует. Визуальное ощущение зеленого свечения создается за счет суперпозиции в глазу голубоватого и желтого свечений. При попытке зарегистрировать это свечение при регистрации с использованием светофильтров коротковолновая часть спектра поглощается фильтром и, кроме того, часть мощности света возбуждения высвечивается, создавая кажущийся пик в зеленой области. Значения длин волн возбуждения и люминесценции таковы, что разделяющие их светофильтры должны вне зависимости от конкретной марки фильтра люминесцировать именно в зеленой области. Таким образом, по крайней мере в нашем случае удалось четко показать, что образцы пористого кремния не люминесцируют в зеленой области, несмотря на то что такое свечение можно и видеть, и регистрировать. Безусловно, это не является основанием для того, чтобы вообще отрицать возможность такой люминесценции, однако показывает, что к сообщениям о наблюдении такой люминесценции следует относиться с достаточной критичностью.

Основным результатом работы явилось получение спектров видимого свечения пористого кремния с временным разрешением. Результаты представлены на рис. 2. Наиболее короткоживущие из зарегистрированных компонент (мы оцениваем интервал регистрации в этом случае между 1 и 10 мкс после возбуждения) высвечивались в полосе с максимумом 610 нм, что существенно отличается от положения максимума в спектре, регистрируемом обычным образом. При увеличении времени задержки регистрации полоса сдвигается в сторону больших длин волн. При больших значениях задержки сдвиг уменьшается, и при задержках свыше 300 мкс положение максимума полосы становится равным 680 нм, что совпадает с положением максимума полосы для наших образцов при непрерывном возбуждении (488 нм).

Существование обнаруженного сдвига может быть обусловлено различными причинами, и выяснение его природы требует дальнейших исследований. Основной дилеммой в данном случае является, на наш взгляд, следующая: связан ли наблюдаемый сдвиг с тем, что в материале существует набор осцилляторов с различными собственными частотами и временами жизни, или процессы микросекундного диапазона, определяющие видимую кинетику излучения, определяются временем диффузии первичных возбуждений (электронно-дырочных пар или экситонов) к центрам рекомбинации? Другими словами, более конкретно:

существуют ли исходно в материале элементарные излучатели, видимое свечение которых наблюдается всеми исследователями как люминесценция пористого кремния, или сами центры свечения образуются в процессе релаксации энергии возбуждения?

При такой формулировке вопрос уже допускает экспериментальную проверку. Для этого нами была предпринята попытка регистрации резонансно возбуждаемой люминесценции в отдельных точках полосы видимого излучения. Для резонансного возбуждения использовался импульсный перестраиваемый лазер на растворах красителей VL-10. При регистрации применялся механический затвор, закрывавший входную щель регистрирующей установки на момент импульса возбуждения, что автоматически снимало вопрос о разделении рассеянного света возбуждения и резонансной флуоресценции. В такой постановке эксперимента сигнал люминесценции пористого кремния не регистрировался.

Проанализируем, какие выводы могут быть сделаны из того результата, что характерное видимое свечение пористого кремния не удается возбудить резонансным образом. Первый и основной, на наш взгляд, вывод, который может быть сделан: наблюдавшаяся многими авторами микросекундная кинетика не обусловлена временами жизни осцилляторов. (Заметим, что отсутствие сигнала в эксперименте с резонансным возбуждением и затвором не означает вообще отсутствия люминесценции — достаточно быстрая флуоресценция, если бы она и существовала, и не могла быть зарегистрирована в таком эксперименте). Однако характерное длительное послесвечение отсутствовало — это зафиксировано надежно. Если предполагать, что осцилляторы, дающие вклад в широкую полосу видимого свечения пористого кремния, исходно существуют в веществе, то причины отсутствия характерного излучения не понятны. Альтернативное предположение, что излучающие осцилляторы исходно отсутствуют и образуются в процессе эволюции возбуждения в материале, не встречает возражений. Косвенно такой вывод подтверждается результатами работы [7], где на основе исследования спектров возбуждения делается вывод, что возбуждение люминесценции пористого кремния преимущественно осуществляется через первичное возбуждение объемного материала.

Более того, высказанные представления хорошо согласуются со спектрами, полученными с временным разрешением. Наблюдавшийся нами сдвиг полосы люминесценции в красную область с увеличением времени задержки регистрации означает, что время локализации возбуждения с образованием излучающего диполя больше для глубже лежащих состояний. Подобная зависимость представляется естественной, так как рассеяние дополнительной энергии должно требовать дополнительного времени.

Таким образом, оба основных результата работы — наличие красного сдвига полосы при увеличении задержки регистрации и отсутствие резонансной люминесценции с характерным временем послесвечения — свидетельствуют, что кинетика видимого свечения пористого кремния не является собственной кинетикой излучающих осцилляторов, а обусловлена процессами релаксации первичных возбуждений. Интересно, что такой вывод дополнительно является аргументом против модели, в которой видимое свечение пористого кремния приписывается молекулам полисилана, так как в этом случае микросекундное время послесвечения обуславливается, по расчетам, собственным излучательным временем молекул полисилана [7].

Авторы благодарны И. А. Меркулову и Б. П. Захарчене за обсуждение результатов экспериментов и особо пользуются случаем выразить свою признательность М. С. Бреслеру, предоставившему в их распоряжение еще не опубликованный обзор по свойствам пористого кремния.

Список литературы

- [1] Canham L. T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046—1048.
- [2] Brandt M. S., Fuch H. D., Stutzmann M., Weber J., Cardona M. // Solid State Commun. 1992. V. 81. N 2. P. 307.
- [3] Cullis A. G., Canham L. T. // Nature. 1991. V. 53. N 2. P. 335.
- [4] Laser spectroscopy of Solids / Ed. Yen W. M., Selzer P. M. Springer. 1981. 310 p.
- [5] Компан М. Е., Венус Г. Б. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 1 (7). С. 290—297.
- [6] Motohiro T., Kachi T., Miura F., Takeda Y., Hyodo S. A., Noda S. // Preprint. 1992.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 июня 1992 г.
В окончательной редакции
30 июля 1992 г.