

УДК 621.315.592

©1993

ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, И.Д. Ярошецкий

Исследованы времяразрешенные и спектрально-разрешенные зависимости степени линейной поляризации излучения пористого кремния. Обнаружено сохранение линейной поляризации фотолюминесценции пористого кремния в микросекундном диапазоне времен в условиях высокоэнергетичного нерезонансного возбуждения линейно-поляризованным светом. Идентифицирован вклад различных излучательных каналов в формирование спектральных зависимостей поляризации.

Обнаруженная в [1] эффективная видимая фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния продолжает оставаться предметом интенсивных исследований [2-6]. В настоящее время существует несколько альтернативных моделей для объяснения природы ФЛ. В ряде работ [2,3] эта люминесценция связывается с эффектами размерного квантования в кремниевых нанокристаллитах с характерными размерами менее 50 Å. Существует также предположение о том, что ФЛ обусловлена свечением соединений типа $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ либо $\alpha\text{-Si:H}$, образующихся при электрохимической обработке кремния [4]. Наконец, в [5] были выдвинуты аргументы в пользу излучательной рекомбинации носителей, захваченных на поверхностные состояния кристаллов, образующие уровни в запрещенной зоне энергий.

В работах [6-9] сообщалось о наблюдении во времяразрешенных спектрах ФЛ пористого кремния двух полос излучения: коротковолновой полосы A_1 , имеющей наносекундное время жизни, и длинноволновой полосы A_2 , обладающей временем жизни ~ 10 мкс и определяющей спектр люминесценции в условиях стационарного фотовозбуждения. Окислирование поверхности нанокристаллитов, эффективно уменьшающее их размер, приводит к перераспределению интенсивности полос ФЛ [8]. Так, при $T_{\text{ок}} > 900^\circ\text{C}$ стационарный спектр ФЛ определяется в основном быстрым каналом излучательной рекомбинации. Исследование эволюции двух полос ФЛ в зависимости от размеров кристаллитов, а также зависимости времен жизни ФЛ от температуры позволило авторам [8] сделать вывод о том, что полоса A_2 обусловлена активационной рекомбинацией носителей, тогда как полоса A_1 формируется безактивационными рекомбинационными процессами прямого типа.

В [9] была обнаружена линейная поляризация ФЛ в пористом кремнии при низких температурах в условиях его возбуждения в полосу ФЛ светом аргонового лазера. Авторы связали ее с выстраиванием под действием возбуждающего света диполей, ответственных за излучение пористого кремния.

В настоящей работе сообщается об обнаружении линейной поляризации ФЛ в пористом кремнии при высокоэнергетичном нерезонансном

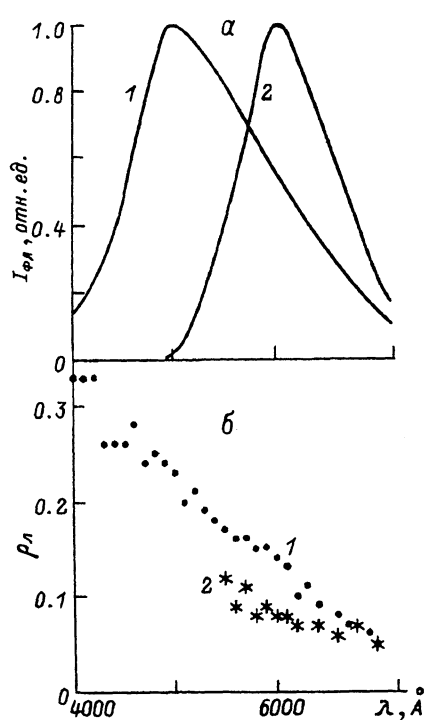


Рис. 1. а) Времяразрешенные спектры фотолюминесценции пористого кремния при различных временах задержки момента регистрации относительно начала лазерного импульса Δt ($T = 300$ К).

б) Спектральные зависимости степени линейной поляризации времяразрешенных спектров.

Δt (нс): 1 — 10, 2 — 1.

возбуждению в условиях значительных энергетических потерь 1–2 эВ линейно-поляризованным светом, а также об аномально больших временах (~ 10 мкс) деполяризации этого излучения при температурах вплоть до $T = 300$ К. Исследование временных, спектральных и поляризационных характеристик ФЛ кристаллов пористого кремния с различными степенями оксидирования позволило выделить вклад различных излучательных каналов в формировании времяразрешенных и стационарных спектральных зависимостей степени линейной поляризации.

Нами исследовались слои пористого кремния, полученные в 20%-ном водном растворе HF в условиях протекания анодного тока плотностью $j = 50 \div 60$ мА/см² в течение 3–5 мин. В качестве подложек использовались полированные пластины p-Si с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией [100]. Окисление микрокристаллитов производилось на установке быстрого термического окисления при $T_{\text{ок}} = 20 \div 1200^\circ$ С. Люминесценция возбуждалась линейно-поляризованным светом импульсного N₂ лазера ($t_{\text{и}} = 10$ нс, $\lambda = 3370$ Å, $P_{\text{max}} = 10^2 \div 10^3$ Вт/см²), а также поляризованным стационарным излучением Ar* ($\lambda = 4880$ Å) или He-Ne ($\lambda = 6328$ Å) лазером с $P \sim 1$ Вт/см². Возбуждающий свет падал нормально к поверхности кристалла, излучение регистрировалось под малым углом к направлению распространения возбуждающего света. Для измерения ФЛ использовались двойной монохроматор ДФС-24, стробоскопическая система регистрации с временным разрешением ~ 20 нс и схема счета фотонов.

Времяразрешенные спектры ФЛ (рис. 1, а) содержат две полосы A_1 и A_2 , ранее описанные в [6–8]. ФЛ, измеренная в максимуме возбуждающе-

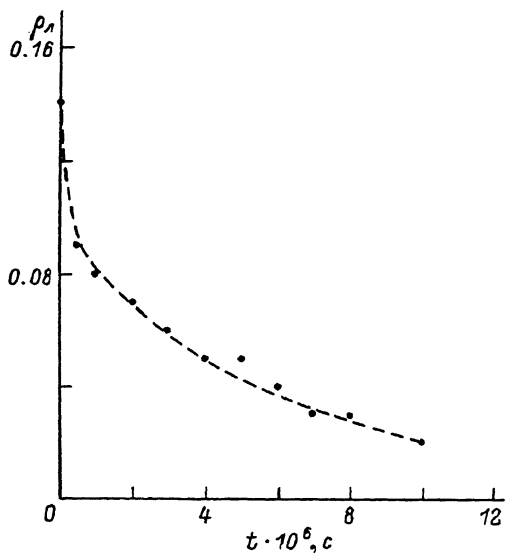


Рис. 2. Кинетика степени линейной поляризации фотолюминесценции пористого кремния при импульсном лазерном возбуждении.

$T = 300 \text{ K}$, $\lambda_{\text{регист}} = 6200 \text{ \AA}$.

го лазерного импульса ($\Delta t = 10 \text{ нс}$), линейно поляризована во всем диапазоне длин волн, и степень линейной поляризации $\rho = I_{\parallel} - I_{\perp} / I_{\parallel} + I_{\perp}$ [10] достигает 0.3 на голубом краю полосы A_1 (рис. 1,б). Здесь I_{\parallel} — интенсивность ФЛ, поляризованной так же, как возбуждающий свет; I_{\perp} — интенсивность ФЛ, поляризованной в перпендикулярном направлении. В случае задержки момента регистрации ФЛ относительно максимума лазерного импульса на 1 мкс, когда времяразрешенный спектр формируется только полосой с микросекундным временем жизни A_2 [6-8], степень линейной поляризации составляет для этой полосы $\sim 0.06 \div 0.1$. При временах задержки 10–100 нс, когда времяразрешенные спектры формируются как суперпозиция полос A_1 и A_2 , спектральная зависимость степени поляризации также отражает вклад обеих полос.

Необходимо отметить, что поляризация ФЛ наблюдается в условиях, когда разность энергий кванта возбуждения и люминесценции составляет 1–2 эВ. Нами было установлено, что вращение вектора поляризации возбуждающего света приводит к вращению вектора поляризации ФЛ, совпадающего с ним по направлению. При этом степень линейной поляризации ФЛ не зависит от ориентации вектора поляризации накачки в плоскости исследованных образцов.

В условиях наличия в системе носителей больших энергетических потерь представляют интерес исследование степени поляризации люминесценции при различных энергетических интервалах между квантом возбуждения и люминесценции, а также определение времени деполяризации люминесценции. Обнаружено, что время релаксации степени линейной поляризации излучения в спектральном максимуме полосы A_2 (рис. 2) порядка нескольких микросекунд ($\sim 10 \text{ мкс}$), что сравнимо с временем спада люминесценции. Поскольку спектры стационарной ФЛ определяются прежде всего люминесценцией полосы A_2 [6], спектральные зависимости ρ (см. ниже рис. 4) также отражают спектральный ход поляризации для полосы A_2 .

Измерение степени линейной поляризации на полосе A_1 представляет определенные трудности, поскольку, как это уже упоминалось, в диапа-

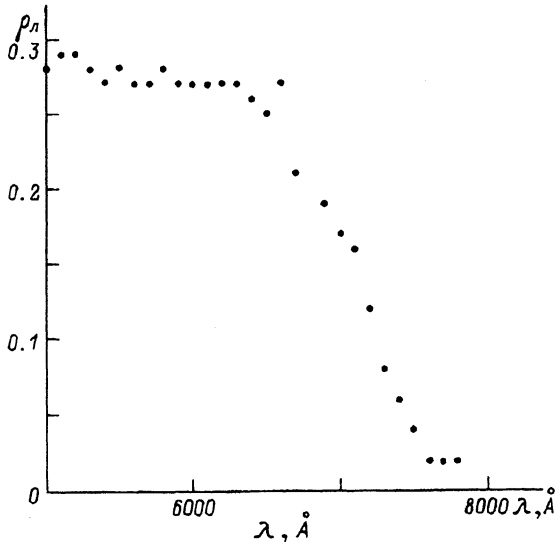


Рис. 3. Спектральная зависимость степени линейной поляризации фотолюминесценции пористого кремния, окисленного при температуре 1200° С.

$$\lambda_{\text{возб}} = 4880 \text{ \AA}.$$

зоне временных задержек 10–100 нс, когда регистрируется люминесценция полосы A_1 , результирующий сигнал ФЛ представляет собой суперпозицию вкладов полос ФЛ A_1 и A_2 . Однако, как это было показано в [7], быстрое окисление кристаллов пористого кремния при температурах 900–1200° С приводит к доминирующему вкладу быстрой коротковолновой полосы A_1 в формирование спектров стационарной ФЛ пористого кремния. Это обстоятельство позволило нам определить спектральный ход степени линейной поляризации отдельно для полосы A_1 (рис. 3).

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая степень линейной поляризации (~ 0.3), определяющая значение ρ также и для коротковолнового края спектров стационарной ФЛ неокисленных кристаллов пористого кремния и практически полное отсутствие спектральной деполаризации при разнице в энергиях квантов возбуждающего света и ФЛ ~ 1 эВ (рис. 3). Поскольку кинетика ФЛ на полосе A_1 быстрая [6,7] и импульс ФЛ практически повторяет лазерный импульс, в условиях эксперимента временная зависимость степени линейной поляризации излучения на данной полосе не проявляется.

На рис. 4 приведен спектральный ход степени линейной поляризации ФЛ при различных энергиях квантов возбуждающего света. Квазистационарный сигнал ФЛ в условиях импульсного возбуждения измерялся как суммарный во всем интервале времен жизни, во временном окне длительностью 2 мс. Можно видеть, что уменьшение разности в энергиях кванта возбуждения и ФЛ приводит к росту степени линейной поляризации ФЛ. Во всех случаях наблюдается также уменьшение степени поляризации на длинноволновом крыле полосы ФЛ.

Таким образом, в формировании спектральных зависимостей ρ играет роль энергетическая релаксация фотовозбужденных носителей. Все приведенные выше зависимости измерялись при $T = 300$ К. Понижение температуры термостата вплоть до $T = 4.2$ К (рис. 5) приводит к понижению степени поляризации стационарной ФЛ, формирующейся в основном медленной полосой A_2 [6]. Этот факт является удивительным, поскольку

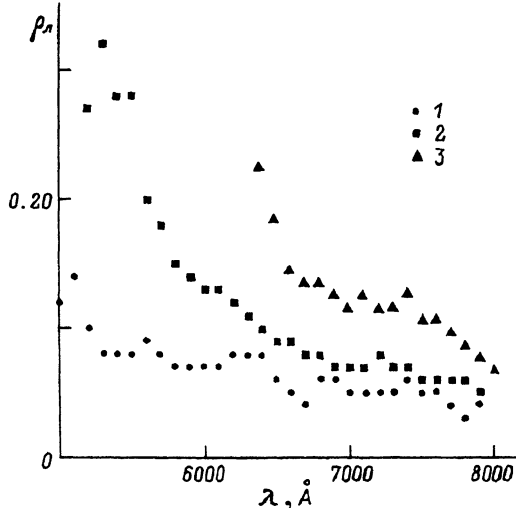


Рис. 4. Спектральные зависимости степени линейной поляризации фотолюминесценции пористого кремния при различных длинах волн возбуждающего излучения. $T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 3370$ (1), 4880 (2), 6328 \AA (3).

ку такой деполяризующий фактор, как взаимодействие с фонами, значительно более эффективен при высоких температурах. Известно, что в прямозонных полупроводниках степень поляризации ФЛ существенно растет с понижением температуры [10].

Температурная зависимость ρ (рис. 5) становится понятной, если принять во внимание, что времена спада ФЛ полосы A_2 увеличиваются на три порядка величины (вплоть до десятков миллисекунд) при переходе от $T = 300$ к $T = 4.2 \text{ K}$. И поскольку степень поляризации ФЛ определяется отношением времени деполяризации к времени жизни, даже в случае существенного роста времени деполяризации можно ожидать понижения ρ с понижением температуры. В пользу этого свидетельствует также одинаковый температурный диапазон увеличения времен спада ФЛ и уменьшения степени линейной поляризации ФЛ: $150\text{--}200 \text{ K}$ (рис. 5).

Миллисекундные времена жизни ФЛ вызывают особый интерес к изучению влияния магнитного поля на степень поляризации люминесценции, поскольку в случае обычного оптического выстраивания [10] уже при

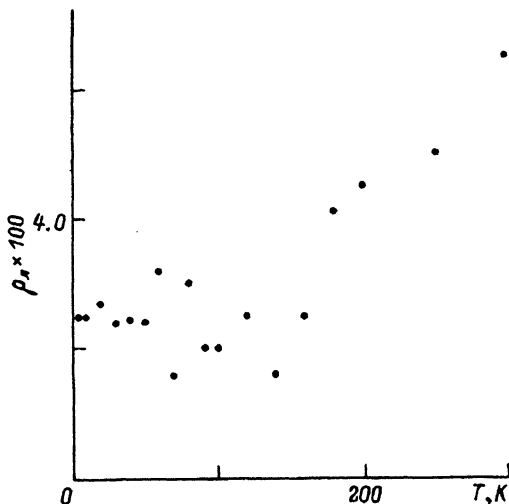


Рис. 5. Температурная зависимость степени линейной поляризации фотолюминесценции пористого кремния.

$\lambda_{\text{возб}} = 4880$, $\lambda_{\text{регистр}} = 6500 \text{ \AA}$.

небольших значениях \mathbf{H} деполяризация ФЛ должна была бы быть очень значительной. Однако магнитное поле \mathbf{H} вплоть до 36 кЭ в геометрии Фарадея практически не влияет на степень линейной поляризации ФЛ.

Сохранение линейной поляризации возбуждающего света в излучении полупроводников известно, например, для горячей ФЛ прямозонных полупроводников [10] и объясняется выстраиванием импульсов фотовозбужденных носителей заряда линейно-поляризованным светом. Однако выстраивание наблюдается только вблизи линии излучения накачки и исчезает после испускания неравновесными носителями нескольких фононов. Время изотропизации неравновесной функции распределения, а значит, и время релаксации линейной поляризации ФЛ составляет в этих условиях $10^{-13} - 10^{-11}$ с.

Возможно также создание анизотропного распределения носителей путем преимущественного заселения долин в непрямозонном полупроводнике [11]. В этом случае время изотропизации будет определяться временем междолинного рассеяния и составит величину такого же порядка. Время затухания линейной поляризации ФЛ в пористом кремнии, наблюдаемое нами, составляет существенно большую величину (~ 10 мкс для полосы A_2), что говорит о совершенно иной природе линейной поляризации ФЛ в пористом кремнии.

Об этом свидетельствует также и спектральная зависимость степени поляризации ФЛ. Поляризация возбуждения сохраняется в ФЛ при разнице энергий кванта накачки и ФЛ в 1–2 эВ (рис. 1,3,4), что соответствует энергии 20–40 оптических фононов. Спад степени линейной поляризации при увеличении энергии кванта возбуждающего света, а также с увеличением разницы между $\hbar\omega_{\text{возб}}$ и $\hbar\omega_{\text{ФЛ}}$ (рис. 4) свидетельствует о том, что энергетическая релаксация влияет на степень линейной поляризации, уменьшая ее. Однако это влияние не столь значительно, как в случае оптического выстраивания в прямозонных объемных полупроводниках [10]. Отсутствие деполяризации ФЛ в магнитном поле вплоть до 36 кЭ в условиях микро- и миллисекундных времен жизни люминесценции является дополнительным аргументом в пользу особого механизма поляризации.

Наблюдаемые закономерности, по нашему мнению, можно объяснить проявлением анизотропии распределения импульсов неравновесных носителей, генерируемых линейно-поляризованным светом в нанокристаллитах. Действительно, распределение кристаллитов по размеру и форме изотропно [12] в плоскости наблюдения (перпендикулярно (100)). Анизотропными должны быть поглощение и излучение линейно-поляризованного света в каждом отдельно взятом нанокристаллите ввиду его несферической формы. Неравновесные свободные носители в этом случае будут иметь анизотропную функцию распределения импульса, вытянутую преимущественно в направлении наибольшего размера кристаллита (в одномерном приближении только в направлении одного измерения). Параметром такой анизотропии должно быть отношение длины кристаллита l к его диаметру d : (l/d) . Т.е. кристаллиты с $l/d \gg 1$ должны поглощать и излучать свет, поляризованный преимущественно в направлении их большего размера.

Хаотическое распределение нанокристаллитов приводит к тому, что при любом направлении векторов \mathbf{E} возбуждающего света число возбуждаемых нанокристаллитов должно быть практически одинаковым, что

приводит к отсутствию изменения степени поляризации при вращении направления вектора поляризации возбуждающего света. Сохранение начального анизотропного распределения носителей по импульсу в процессе их энергетической релаксации будет обусловлено параметром l/d , определяющим возможность изменения направления начального импульса носителей при взаимодействии с фононами (в пределе, в одномерном случае, изотропизация функции распределения не должна иметь места). Релаксация импульса в результате взаимодействия носителей с атомами примеси также неэффективна в рассматриваемой системе, поскольку вероятность нахождения атома примеси в нанокристаллите характерного размера ~ 0.01 . Как следствие, излучение из этой совокупности возбужденных кристаллитов будет линейно-поляризованным вдоль вектора E возбуждающего света.

В такой ситуации следует ожидать отсутствия деполяризации люминесценции в магнитном поле, поскольку степень отклонения направления импульса от начального также будет определяться большой величиной параметра l/d . В кристаллитах большего размера, обуславливающих в силу эффекта размерного квантования длинноволновую люминесценцию, изотропизация начального распределения будет происходить быстрее, достигая в пределе времен релаксации импульса для объемного материала. Процесс энергетической релаксации также играет свою роль в формировании спектральных зависимостей степени поляризации при различных энергиях квантов возбуждающего света (рис. 3; 4), хотя в отличие от объемных полупроводников и не приводит к полной изотропизации начального распределения носителей по импульсу [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (93-02-3669).

Список литературы

- [1] Canham T.L. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- [2] Lehmann V., Gosele V. // Appl. Phys. Lett. V. 58. P. 856-858.
- [3] Vial J.C., Bsiesy A., Gaspard F., Herino R., Ligeon M., Muller F., Romestain R. // Phys. Rev. B. 1992-II. V. 45. N 24. P. 14171-14176.
- [4] Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutzmann M., Weber J., Cardona M. // Solid State Comm. 1992. V. 81. P. 307-310.
- [5] Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T., Nikolov A., Gavrilenko V. // Proceeding of MRS Fall Meeting. Boston, 1990.
- [6] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 5. С. 242-245.
- [7] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Ярошецкий И.Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 1. С. 136-140.
- [8] Kovalev D.I., Muschic T., Petrova-Koch V., Yaroshetskii I.D., Koch F. // Appl. Phys. Lett. 1993 (in press).
- [9] Старухин А.Н., Лебедев А.А., Разбирин Б.С., Капитонова Л.М. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. № 16. С. 60-63.
- [10] Захарченя Б.П., Мирлин Д.Н., Перель В.И., Решина И.И. // УФН. 1982. Т. 136. № 3. С. 459-499.
- [11] Арешев В.П., Данишевский А.М., Кочегаров С.Ф., Субашиев В.К. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. С. 437-440.
- [12] Franz H., Petrova-Koch V., Muschik T., Lehmann V., Peisl J. // Proceeding of MRS Fall Meeting. Boston, 1992; Cole M.W., Harvey J.F., Lux R.A., Eckart D.W., Tsu R. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60(2). P. 2800-2802.