

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ И ВОЗРАСТАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕПРЕРЫВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

К. С. Журавлев, Н. П. Степина, Т. С. Шамирзаев,
Э. Ю. Бучин,¹ Н. Е. Мокроусов¹

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Россия

¹ Институт микроэлектроники Российской академии наук, 150007, Ярославль, Россия
(Получена 22 июня 1993 г. Принята к печати 30 сентября 1993 г.)

Проведено исследование изменения во времени интенсивности фотолюминесценции пористого кремния при стационарном возбуждении. Впервые обнаружено, что под действием непрерывного видимого лазерного излучения наряду с деградацией ФЛ может происходить и ее возгорание. Процессы гашения и восстановления фотолюминесценции описываются тремя характерными временами, которые связываются с фотостимулированным обратимым изменением концентрации центров безызлучательной рекомбинации.

Обнаружение люминесцентного излучения пористого кремния в видимой области спектра [¹] стимулировало интерес исследователей к этому материалу. Для объяснения наблюдаемого явления было предложено несколько моделей: межзонная рекомбинация неравновесных носителей в квантоворазмерных структурах кристаллического [^{2, 3}] или аморфного [⁴] кремния, рекомбинация через уровни в кремнии, сильно связанные с кристаллической решеткой [⁵], рекомбинация в оставшихся на поверхности продуктах химической реакции [⁶]. Тем не менее в настоящее время механизм свечения пористого кремния не установлен.

Более того, обнаружено, что фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния деградирует при лазерном освещении [^{7, 8}] и для восстановления ее интенсивности необходимо предпринимать специальные меры — низкотемпературный отжиг в инертной атмосфере [⁷] либо кратковременное освещение в HF [⁸].

В настоящей работе впервые сообщается о том, что наряду с деградацией ФЛ под действием сильно поглощаемого лазерного излучения может происходить и ее возгорание. Данный эффект, на наш взгляд, свидетельствует об обратимом фотостимулированном изменении концентрации центров безызлучательной рекомбинации в этом материале.

Образцы пористого кремния были получены по стандартной технологии анодирования пластин монокристаллического кремния *p*-типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см в электролите, содержащем HF : C₃H₇OH = 1 : 1 при плотности тока ~7.5 мА/см² в течение ~30 мин. Фотолюминесценция возбуждалась излучением Ar⁺-лазера ($\lambda = 488$ нм). Для стабилизации чувствительности установки во времени температура охлаждения фотоэлектронного умножителя поддерживалась с точностью ± 1 °C и интенсивность ФЛ нормировалась на интенсивность возбуждающего лазера (стабильность интенсивности лазера на протяжении 3 ч была не хуже $\pm 2\%$).

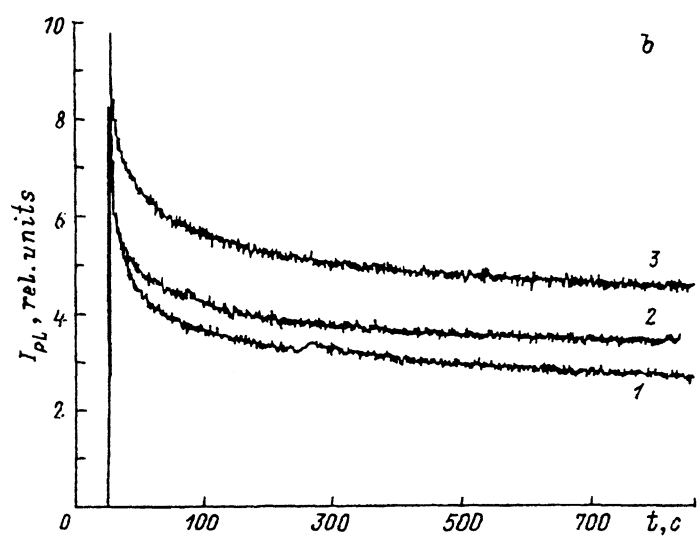
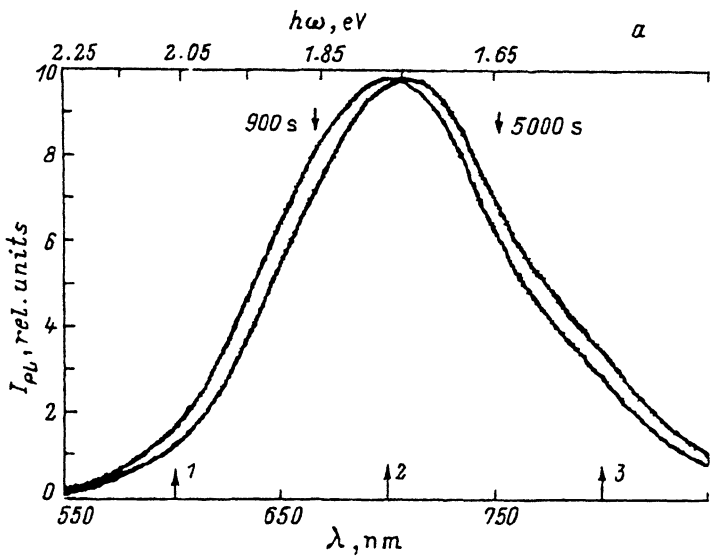


Рис. 1. *a* — спектры фотолуминесценции пористого кремния при $T = 295$ К после освещения лазером в течение 900 и 5000 с. *b* — кинетики интенсивности ФЛ, измеренные в разных точках спектра: λ , нм: 1 — 600 ($\tau_1 = 3$ с, $\tau_2 = 40$ с, $\tau_3 = 2700$ с), 2 — 700 ($\tau_1 = 6$ с, $\tau_2 = 95$ с, $\tau_3 = 6500$ с), 3 — 800 ($\tau_1 = 9$ с, $\tau_2 = 90$ с, $\tau_3 = 6700$ с).

Спектры ФЛ полученных слоев пористого кремния имели максимум в диапазоне длин волн $\lambda = 670 \div 720$ нм и ширину линии на полувысоте, равную 300 мЭВ при комнатной температуре. На рис. 1, *a* приведены типичные спектры ФЛ пористого кремния, измеренные в одной точке образца, непрерывно освещаемой излучением лазера в течение различного времени. Спектры нормированы на интенсивность ФЛ в максимуме. Видно, что спектр, измеренный после более длительного освещения образца (>1 ч), смещен в длинноволновую сторону на 25 мЭВ относительно спектра образца, измеренного после освещения лазером в течение 15 мин. Это смещение связано с деградацией ФЛ при подсветке, такой, что интенсивность коротковолнового крыла уменьшается со

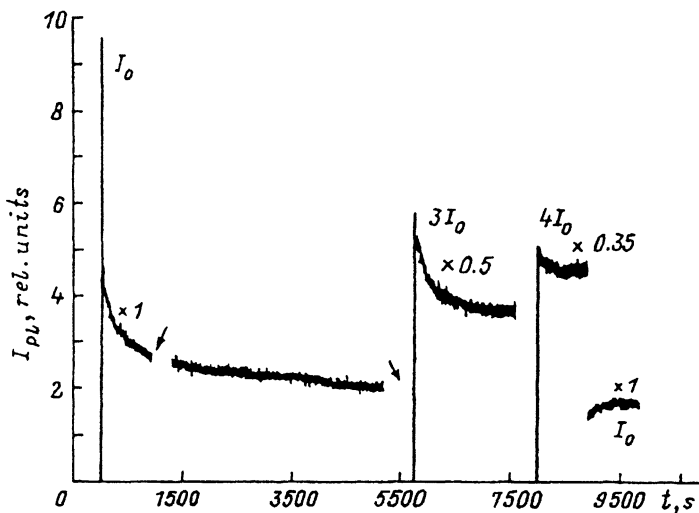


Рис. 2. Кинетика ФЛ, измеренная в точке $\lambda = 600$ нм при различных уровнях возбуждения. Стрелками показаны пробелы, соответствующие времени измерения спектров ФЛ, приведенных на рис. 1, а.

временем быстрее и на большую величину, чем интенсивность длинноволнового крыла. Это хорошо видно на рис. 1, б, где приведены кинетики интенсивности ФЛ, измеренные в разных точках спектра ($\lambda_1 = 600$ нм, $\lambda_2 = 700$ нм, $\lambda_3 = 800$ нм). При переходе к новой длине волны мы меняли точку на образце, поскольку длительное освещение приводило к существенному уменьшению интенсивности и изменению вида кинетики ФЛ. Подобные измерения проводились неоднократно на различных образцах и во всех случаях степень тушения коротковолнового крыла превышала степень тушения длинноволнового крыла спектра.

На рис. 2 приведена кинетика ФЛ, измеренная при освещении лазером в течение длительного времени в точке спектра $\lambda_1 = 600$ нм при $T = 295$ К. Видно, что интенсивность ФЛ уменьшается в течение 1.5 ч и только после этого выходит на стационарное значение (стрелки на кривой рис. 2 указывают на пробелы, которые соответствуют времени измерения приведенных на рис. 1, а спектров ФЛ). В кинетике наблюдается три участка: первый, длящийся несколько секунд, во время которого интенсивность ФЛ уменьшается наиболее значительно (примерно в 3 раза); второй, с более длительной, минутной кинетикой; на третьем участке интенсивность спадает незначительно на протяжении почти 1.5 ч. Кинетика является неэкспоненциальной, но ее можно аппроксимировать тремя экспоненциальными кривыми с характерными временами спада, равными соответственно $\tau_1 = 3$, $\tau_2 = 40$, $\tau_3 = 2700$ с. Кинетические кривые, полученные для других точек спектра, характеризовались временами того же порядка.

Увеличение интенсивности возбуждения после достижения стационарного уровня ФЛ приводило к возрастанию интенсивности ФЛ с последующим спадом с характерным временем $\tau = 80$ с, близким к τ_2 , а субсекундная кинетика с τ_1 не наблюдалась. Довольно неожиданным явилось то, что после падения интенсивности ФЛ при уменьшении интенсивности возбуждения наблюдалось возгорание ФЛ (рис. 2) с характерным временем, близким к τ_2 . Следующее уменьшение интенсивности возбуждения сопровождалось аналогичным ростом интенсивности ФЛ со временем. Такие изменения интенсивности ФЛ при изменении интенсивности возбуждения наблюдались также при температурах

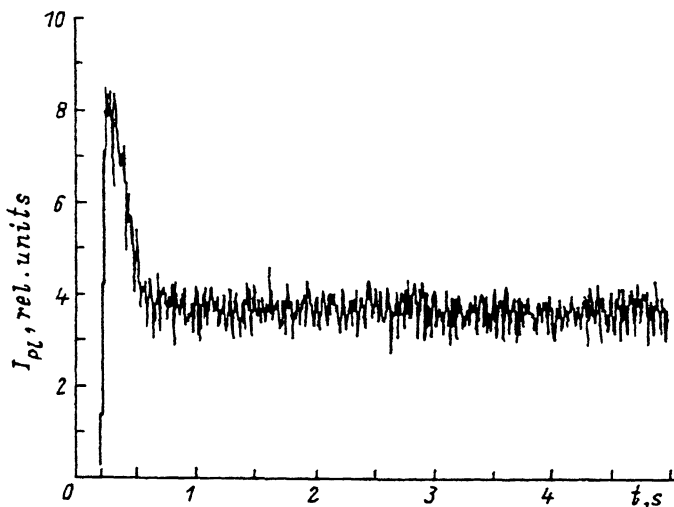


Рис. 3. Кинетика ФЛ после кратковременного прерывания засветки, измеренная в точке спектра $\lambda = 700$ нм.

$T = 77$ и 340 К, и их величина и характерные времена практически не зависели от температуры.

После кратковременного (несколько десятков секунд) прекращения освещения образца интенсивность ФЛ резко возрастала, а затем с характерным временем, близким к τ_1 , спадала до уровня, бывшего до прерывания засветки. В данном случае кинетика с характерными временами τ_2 не наблюдалась. Наиболее сильно этот эффект проявлялся при $T = 340$ К. Пример такого изменения интенсивности ФЛ приведен на рис. 3. Необходимо отметить, что при длительной засветке (несколько часов) образца в одной точке эффект частичного восстановления интенсивности ФЛ после кратковременного прерывания засветки уменьшался и в конце концов исчезал, он не наблюдался и после выдержки в темноте в течение 14 ч. Более того, после долговременного затемнения образца интенсивность ФЛ даже несколько увеличивалась с ха-

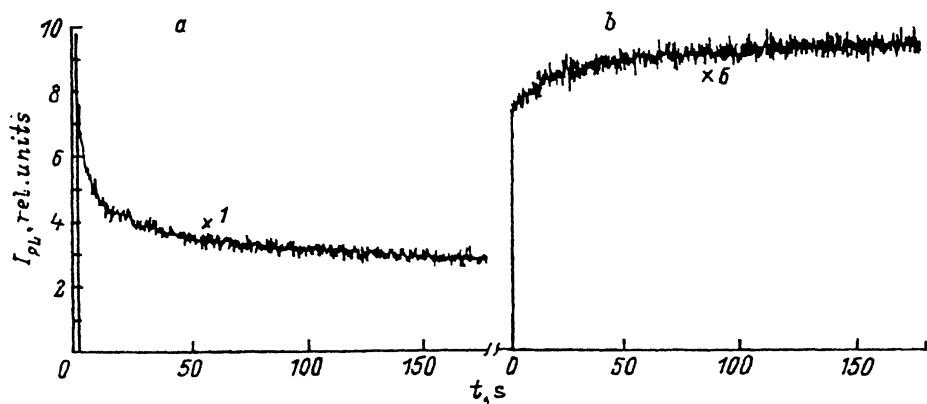


Рис. 4. Изменение интенсивности ФЛ во времени в точке $\lambda = 600$ нм: *a* — в начале измерений, *b* — после длительной засветки (несколько часов) и последующей выдержке в темноте в течение 14 ч.

рактерными временами, близкими к τ_2 (рис. 4). Последующие изменения интенсивности возбуждения приводили к описанным выше результатам.

Таким образом, изложенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что интенсивность ФЛ пористого кремния при стационарном освещении лазером изменяется во времени, причем наряду с падением интенсивности ФЛ может наблюдаться ее возрастание и характер этого изменения зависит от условия предварительного освещения образца. Подобные зависимости интенсивности ФЛ от времени могут быть обусловлены различными причинами, наиболее вероятной из которых является изменение концентрации центров безызлучательной рекомбинации.

Процессы гашения и восстановления ФЛ описываются тремя характерными временами и в различных экспериментальных условиях отдельно наблюдаются процессы, происходящие с временами τ_1 и τ_2 . Эти времена обусловлены, вероятно, появлением различных центров безызлучательной рекомбинации в образцах при освещении: с образованием центров C_1 связаны быстрые процессы с $\tau_1 \approx 5$ с, вторая группа центров — C_2 — изменяет свою концентрацию с характерным временем $\tau_2 \approx 80$ с и концентрация центров C_3 медленно нарастает на протяжении ~ 1.5 ч. Характерной особенностью центров C_1 и C_2 является то, что их концентрация изменяется обратимым образом: увеличивается при освещении и частично уменьшается в темноте для центров C_1 и увеличивается (уменьшается) при увеличении (уменьшении) интенсивности возбуждения для центров C_2 . Процессы образования центров C_1 и C_2 вызываются сильно поглощаемым светом и не зависят от температуры измерений, процесс исчезновения центров C_2 , как видно из данных, приведенных на рис. 2 и 3, также стимулируется светом. При длительном (более часа) освещении образца концентрация центров C_1 в нем увеличивается так, что для их устранения, по-видимому, требуются термические и/или химические обработки образца. Этот вопрос изучается в настоящее время.

То, что процессы изменения концентрации центров являются обратимыми и возможны в жидком азоте, на наш взгляд, исключает связь изменения их концентрации с фотостимулированной десорбцией атомов с поверхности пористого кремния; вероятнее всего, образование и исчезновение центров происходит в самом пористом кремнии. Процесс изменения концентрации центров стимулируется непосредственно светом либо генерированными при освещении неравновесными носителями заряда.

Имеющихся данных недостаточно для определения природы центров, однако можно утверждать, что они отличаются от центров, индуцированных светом в аморфном кремнии, связываемых с образованием оборванных связей кремния, поскольку для удаления центров в аморфном кремнии необходим отжиг при $T \geq 440$ К [9], а центры, которые проявляются в наших экспериментах, могут по крайней мере частично исчезать при комнатной температуре в темноте (центр C_1) или при воздействии света (центр C_2).

Более быстрое уменьшение интенсивности ФЛ на коротковолновом крыле спектра свидетельствует об образовании большего числа центров безызлучательной рекомбинации в частицах кремния меньшего размера, чем в частицах большего размера (в случае справедливости модели, предполагающей межуровневую рекомбинацию в квантово-размерных частицах), однако причина такой зависимости вероятности образования центров от размеров частицы не ясна.

Таким образом, в данной работе было установлено, что интенсивность ФЛ пористого кремния изменяется со временем при освещении лазером с излучением в видимой области спектра. При этом наблюдается не только падение интенсивности ФЛ, но и ее возрастание при уменьшении интенсивности освещения или после затемнения образца. В кинетике ФЛ можно выделить три характерных времени, которые могут определяться процессами фотостиму-

лированного обратимого образования трех типов центров. Для установления происхождения этих центров имеющихся данных недостаточно, однако наши результаты ставят под сомнение объяснение деградации ФЛ пористого кремния образованием оборванных связей кремния при освещении (эффект Штеблера—Вронски).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046 (1990).
- [2] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2379 (1990).
- [3] Н. С. Аверкиев, В. М. Аснин, А. В. Чурилов, И. И. Марков, Н. Е. Мокроусов, А. Ю. Силов, В. И. Степанов. *Письма в ЖЭТФ*, 55, 631 (1992).
- [4] S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. A. Kubiak, T. E. Whall, E. H. C. Parker. *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2118 (1991).
- [5] K. Murayama, S. Miyazaki, M. Hirose. *Japan. J. Appl. Phys.*, 31, L1358 (1992).
- [6] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona. *Sol. St. Commun.*, 81, 307 (1992).
- [7] H. Nishitani, H. Nakata, Y. Fujiwara, T. Ohyama. *Japan. J. Appl. Phys.*, 31, L1577 (1992).
- [8] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Sathis, J. C. Tsang. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 639 (1992).
- [9] Физика гидрогенизированного аморфного кремния, вып. 11 (под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски). М.: Мир (1984).

Редактор В. В. Чалдышев
