

О ПЕРВИЧНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов, В.И.Беклемышин,
В.М.Гонтарь, И.И.Махонин

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 11 июля 1995 г. Принята к печати 19 октября 1995 г.)

Исследованы спектры, кинетика люминесценции и кинетика деградации люминесценции под действием света (усталости люминесценции). Опыты проведены на высоко однородных образцах большой площади, получаемых методом ионно-стимулированного химического травления. Большая площадь образцов позволила осуществить регистрацию в режиме перманентного сканирования поверхности и тем самым зарегистрировать спектры, полностью свободные от влияния процессов «усталости люминесценции». Показано, что спектральный сдвиг регистрируемых обычным образом спектров относительно первичных спектров не мал, как это обычно предполагается, но сравним по порядку величины с шириной полосы люминесценции. В режиме сканирования поверхности измерены люкс-ваттные характеристики люминесценции. При малых интенсивностях возбуждения обнаружена степень рекомбинации, превышающая единицу, что указывает на участие в рекомбинационных процессах не только экситонов, но и разделенных носителей.

Введение

Одной из особенностей люминесценции пористого кремния (*por-Si*) является наблюдавшаяся во многих работах деградация, или усталость люминесценции [1,2]. Употребление разными авторами не вполне равнозначных терминов наглядно иллюстрирует отсутствие общепризнанной модели и недостаточный уровень понимания в целом. В то же время сам эффект, о котором идет речь, — самопроизвольное изменение интенсивности люминесценции при стационарных условиях фотовозбуждения — существенно определяет перспективы применения пористого кремния и может явиться критерием для принятия или непринятия гипотезы о природе люминесценции этого материала.

Одной из первых была высказана идея о том, что наблюдаемое произвольное уменьшение интенсивности есть деградация материала, вызванная фотостимулированным окислением *por-Si* [3]. Впоследствии авторы работы [3] отказались от своей первоначальной гипотезы [4], тем не менее другие авторы ее признавали или выдвигали сходные

предположения (см., например, [5]). Во всяком случае, на возможность участия адсорбционно-десорбционных процессов в эволюции люминесцентных свойств пористого кремния указывается во многих работах [17].

Существуют работы, в которых изменение интенсивности интерпретировалось по аналогии с эффектом усталости, известным для других полупроводниковых материалов [6]; было даже показано, что характеристики релаксационных процессов в *por-Si* соответствуют тому, что наблюдалось ранее в аморфном гидрогенизированном кремнии *a-Si:H* [19].

Вопрос о возможных спектральных изменениях при «старении» люминесценции возник в связи с результатами работы [7], где был зафиксирован эффективный сдвиг полосы люминесценции порядка 10 нм в длинноволновую сторону при экспозиции образца под лучом порядка 1 ч. При всей малости наблюдавшегося эффекта это, однако, дает основание усомниться сразу в обеих упомянутых выше моделях старения.

Прежде всего окисление, если оно действительно происходит под действием света, должно приводить к уменьшению толщины кремниевых наноразмерных объектов (проволок, кристаллитов). Соответственно сдвиг полосы люминесценции при этом должен быть голубым. Напомним, что именно голубой сдвиг при окислении и при дотравливании в кислоте считался наиболее однозначным доводом в пользу наличия эффекта размерного квантования (см., например, [8,15]). Тем самым идея окисления как причины эффекта усталости люминесценции в *por-Si* не подтверждается экспериментальными данными [7].

Модель усталости Стаблера-Вронски [6,9] не находится в прямом противоречии с результатами [7], как упомянутые работы [3,5]. Тем не менее наблюдавшийся факт спектрального сдвига полосы люминесценции при длительном воздействии света из модели не следует; в ней вообще не предполагается различий каких-либо параметров для различных спектральных компонент люминесценции.

Данная работа ставит своей целью исследование не искаженной предыдущей экспозицией («первичной») люминесценции пористого кремния, выяснение того, как влияет эффект усталости на спектральные характеристики люминесценции *por-Si*, и анализ того, какие следствия этого эффекта должны быть учтены при формулировке модели люминесценции *por-Si*.

Техника эксперимента и исследовавшиеся материалы

При планировании исследований авторы попытались принять во внимание, что под усталостью люминесценции обычно принято понимать проявление релаксационных процессов в масштабе времен, обычно используемом для спектральных измерений, — от минут до $1 \div 2$ ч. В то же время из самых общих принципов представляется неизбежным протекание каких-то релаксационных процессов после начала возбуждения до достижения стационарного отклика и это рассматривалось многими авторами (например, в [10]). Столь же очевидно, что релаксационные процессы не должны быть ограничены временными масштабами, характерными для определенной техники измерений. Из результатов работы [6] известно, что процессы усталости следуют «растянутой

экспоненте». Следовательно, наиболее существенные изменения происходят в начальные моменты времени t после включения возбуждения. В то же время традиционная техника регистрации спектров ограничивает возможности измерения в начальный момент после включения возбуждения во всем спектральном диапазоне. Как следствие этого, регистрируемые обычным образом спектры люминесценции неизбежно видоизменены процессами релаксации.

В данной работе нами для преодоления этого ограничения был применен прием постоянного обновления образца. Для этого были использованы высокооднородные образцы *por-Si* с большой площадью поверхности. Пористый кремний в исследованиях представлял собой пленки, полученные на пластинах кремния марок КДБ-12 и КЭФ-4.5 диаметром 100 мм с ориентацией (100); пленка пористого кремния покрывала всю поверхность пластин.

В эксперименте пластина приводилась в постоянное вращение. Таким образом, фиксированная точка в пространстве, где возбуждалась и из которой регистрировалась люминесценция, соответствовала на образце кольцевой дорожке. За счет этого, по нашим оценкам, реальное время экспозиции в используемой части площади образца составляло 0.5 мкс. Таким образом, трудность решения проблемы регистрации первичных спектров была преодолена за счет прогресса в технологии получения однородных образцов большой площади.

Для получения образцов использовался метод радиационно-стимулированного химического травления [17]. Выбор метода был обусловлен возможностью получения однородных пленок большой площади и, в отличие от общепринятой техники анодного травления, совместимостью со стандартной кремниевой технологией.

В обычных условиях кремний в HF не травится, но если в поверхностном слое кремния специально создать дефекты структуры, то процесс формирования пористого кремния в HF протекает даже без анодного смещения. После имплантации монокристаллическая подложка травится по всей имплантированной поверхности с образованием пленки пористого кремния. Поэтому перед травлением во фторсодержащих растворах для создания поверхностных дефектов структуры проводилась имплантация в пластины электрически неактивных в монокристаллическом кремнии ионов Si^+ , F^+ , Cl^+ с энергией 100 кэВ и дозой около 100 мкКл. В связи с тем, что время травления в HF для получения пленки пористого кремния было достаточно велико (до 10 ч), для ускорения травления был использован сложный тарвитель, содержащий 49%-ю HF, 65%-ю HNO_3 и 40%-й раствор NH_4F в соотношении по объему 8:5:9. Время травления для получения люминесцирующих пленок *por-Si* толщиной до 0.5 мкм не превышало 10 мин.

Полученные пленки представляли собой слоистые структуры; в зависимости от времени травления пластины количество слоев менялось от 2 до 5. Как показал контроль скола методом сканирующей туннельной микроскопии (STM), каждый слой *por-Si* был образован квазирегулярным набором столбиков, строго ориентированных по нормали к поверхности пластины-подложки (см. рис. 1). Типичный поперечный размер столбиков составлял $20 \div 40 \text{ \AA}$. Подчеркнем, что в отличие от опубликованного другими авторами (см., например, [18]) в наших образцах не наблюдалось существования коралловидной структуры.

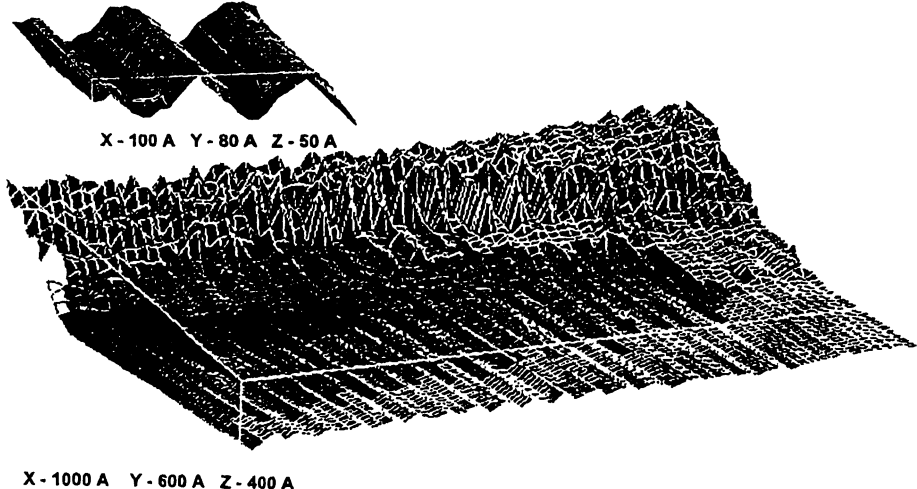


Рис. 1. STM-изображение скола пленки пористого кремния на кремнии. На переднем плане — регулярная структура нити пористого кремния. На вставке — регулярная структура увеличенно.

Техника оптических измерений описывалась в наших предыдущих работах, например, в [11]. Для возбуждения люминесценции в данной работе использовалось излучение импульсного азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм.

Результаты экспериментов

Типичные спектры люминесценции *por-Si* показаны на рис. 2. Приведены спектры первичной люминесценции пористого кремния и, для сравнения, спектры, полученные в традиционной технике измерений. Видно, что в общих чертах результат [7] подтверждается — при продолжительной засветке происходит сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую сторону.

В наших экспериментах величина спектрального сдвига, определяемая по максимуму полосы, составляла порядка 40 нм, что существенно больше наблюдавшегося в [7]. Однако по отношению к наблюдаемым спектральным изменениям формулировка «сдвиг» не является вполне адекватной. Как правило, изменялась и форма полосы. В тех случаях, когда на фоне полосы не выделялись отдельные составляющие, было видно, что длинноволновой край сдвигался слабее коротковолнового. Таким образом, общее изменение полосы представляло суперпозицию сдвига и уменьшения ее ширины. Такое сложное изменение профиля полосы свидетельствует, что полоса люминесценции пористого кремния является неоднородно уширенной, и означает, что причины наблюдаемых эффектов нужно искать в различиях характеристик релаксационных процессов для различных спектральных компонент.

На рис. 3 приведены релаксационные кривые, зарегистрированные для различных спектральных компонент из полосы люминесценции *por-Si*. Данные однозначно показывают, что релаксационные процессы усталости, по крайней мере на начальном этапе, оказываются существенно более быстрыми на коротковолновом крае полосы. Вид кри-

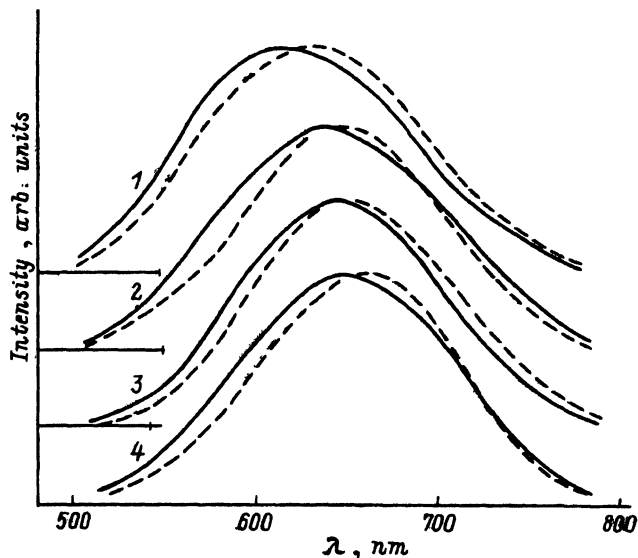


Рис. 2. Два семейства спектров, зарегистрированных в технике временного разрешения при экспозиции ~ 1 мкс (сплошные линии) и 10^{-2} с (штриховые). (Время экспозиции приведено к реальному времени освещения: например, 10^{-2} с соответствует освещению в течение 20 мин лазером с длительностью импульса 8 нс при частоте 1 кГц.) Времена задержки регистрации относительно импульса возбуждения, t_d мкс: 1 — 0,8, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 125. Кривые нормированы на максимум интенсивности.

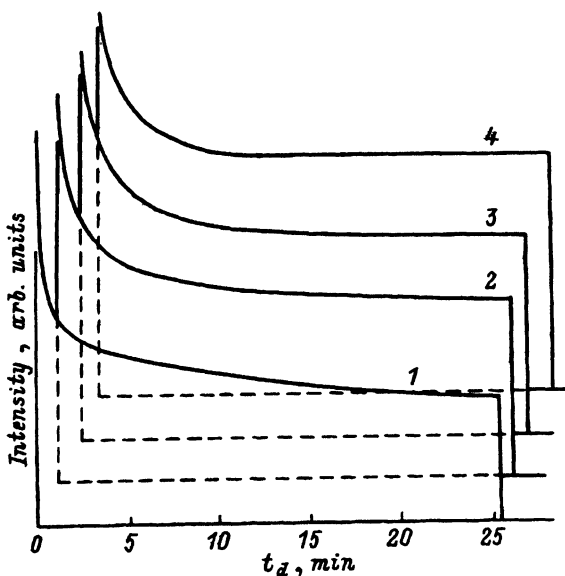


Рис. 3. Кривые релаксации интенсивности для компонент полосы люминесценции на длинах волн λ нм: 1 — 580, 2 — 620, 3 — 680, 4 — 750. Кривые нормированы на значение интенсивности в начальный момент времени. Условия возбуждения: длина волн $\lambda = 337$ нм, длительность импульсов 8 нс, частота 500 Гц, средняя плотность мощности возбуждения 10 Вт/см².

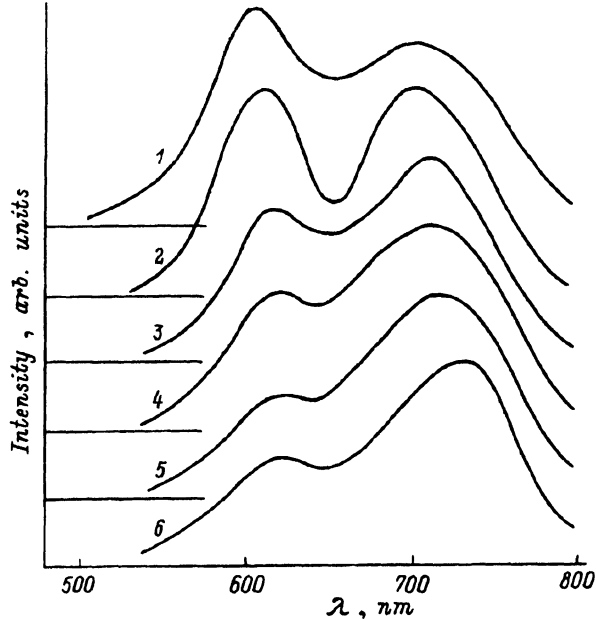


Рис. 4. Время-разрешенные спектры образца пористого кремния с дублетной структурой «красной» полосы люминесценции. Времена задержки регистрации, t_d мкс: 1 — 0,8, 2 — 5, 3 — 25, 4 — 100, 5 — 150.

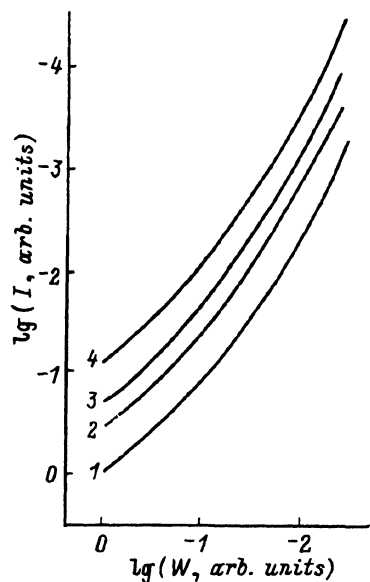


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции I от интенсивности возбуждения W . Времена задержки регистрации t_d , мкс: 1 — 20, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 300. Средняя плотность мощности возбуждения в максимуме (0 оси абсцисс) $W = 10 \text{ Вт/см}^2$.

вых на рис. 3 соответствует наблюдавшимся в [6] растянутым экспонентам вида $(A[\exp(-t/\tau)]^b)$ с $b < 1$). Существенного влияния температуры на вид релаксационных кривых при охлаждении образцов до температуры жидкого азота отмечено не было. Это совпадает с наблюдавшимся в работе [7].

Дополнительно на спектрах наших образцов была обнаружена дублетная структура основной полосы люминесценции: кроме известной полосы с максимумом около 690 нм, испытывающей заметный красный сдвиг при увеличении задержки регистрации относительно импульса возбуждения, с большей или меньшей интенсивностью наблюдалась составляющая с максимумом около 600 нм. На рис. 4 приведена серия спектров люминесценции образца с малым количеством слоев (2), имплантированного F^+ , у которого эта полоса в спектре наблюдалась наиболее отчетливо. Данная серия спектров получена в стационарном режиме, а не в режиме обновления образца, так как столь отчетливое разрешение полос удалось наблюдать лишь в небольшой области на образце. При использовании приема постоянного обновления в регистрируемых спектрах усреднялись спектры данной области и других, с менее выраженной полосой 600 нм. Поэтому для демонстрации факта существования данной полосы мы приводим семейство спектров, полученных без обновления, т.е. в фиксированной точке на пластине. Тем

не менее необходимо подчеркнуть, что в большей или меньшей мере эта полоса наблюдалась почти на всех образцах. Интересным свойством полосы 600 нм явилось то, что ее интенсивность (по отношению к интенсивности полосы 690 нм) зависела от экспозиции образца под воздействием возбуждающего света. С увеличением экспозиции при том же времени задержки регистрации относительно импульса возбуждения относительная интенсивность полосы 600 нм уменьшалась, а полосы 690 нм — возрастала.

Наконец, в режиме «постоянного обновления образца» были сняты люкс-ваттные характеристики люминесценции. Проведение таких измерений обычно связано с длительной засветкой образца, и при наличии эффекта усталости данные, полученные традиционным образом, не могут не быть искажены. Полученные в наших экспериментах люкс-ваттные характеристики различались для различных образцов. Наиболее типичный вид зависимости показан на рис. 5. Приведенные данные зарегистрированы на одном образце с различными величинами задержек регистрации. Видно, что по мере уменьшения интенсивности возбуждения степень рекомбинации изменяется от 1 до 2 и практически не зависит от времени задержки регистрации. В следующем разделе мы попытаемся сопоставить эти и другие результаты с предполагаемыми механизмами люминесценции пористого кремния.

Обсуждение результатов

Основным результатом данной работы является выделение первичной люминесценции пористого кремния и исследование ее свойств. Таким образом, люминесценция пористого кремния представляется еще более многомерным явлением, чем это считалось до сих пор. Было известно, что длина волны люминесценции изменяется в зависимости от величины задержки между возбуждением и регистрацией (естественно, для импульсных режимов возбуждения) [12,13]. Здесь нами показано, что в несколько меньшей мере спектральное положение полосы зависит от времени экспозиции. Величина этого эффекта не мала — сдвиг максимума полосы в среднем составляет около 40 нм. Знак наблюдаемого сдвига — эффективное увеличение длины волны люминесценции со временем — позволяет уверенно отказаться от предположения, что причина эффекта усталости состоит в фотоиндуцированном окислении, как это предполагалось рядом авторов [3,5].

Наши данные позволяют однозначно объяснить наблюдавшийся спектральный сдвиг различием скоростей релаксационных процессов для коротко- и длинноволнового края полосы люминесценции. Поскольку усталостная релаксация на коротковолновом крае полосы существенно более быстрая, чем на длинноволновом, коротковолновый край спектра за фиксированный отрезок времени «оседает» сильнее, чем длинноволновый, и эффективно наблюдается красный сдвиг полосы. Факт отличия скоростей релаксационных процессов для различных краев полосы надежно наблюдался в нашей работе и воспроизводился для всех исследовавшихся образцов, поэтому объяснение сдвига полосы представляется надежно обоснованным.

Представляются важными результаты определения степени рекомбинации. Наиболее значимым здесь является наблюдение степени рекомбинации выше единицы. Это свидетельствует о том, что рекомби-

национные процессы идут не только с участием экситонов, но и с участием разделенных фотовозбужденных электронов и дырок. (Обратный случай, когда наблюдается степень рекомбинации меньше единицы, не исключает участия в рекомбинации разделенных электронов и дырок.) Напомним, что в большинстве работ по *por-Si* (например, в [1]) предполагались экситонные рекомбинационные процессы. В [11] для объяснения экспериментальных данных мы были вынуждены предположить, что при низкоэнергетическом возбуждении излучением с $\lambda = 633$ нм (когда возбуждение предположительно осуществляется в локализованные состояния) идут рекомбинационные процессы между разделенными электронами и дырками. Полученные в работе результаты свидетельствуют, что при высокоэнергетическом возбуждении излучением с $\lambda = 337$ нм рекомбинация также идет с участием электронов и дырок. Такие данные получены впервые, и они дополнительно подчеркивают правильность представлений, развитых в [11].

Представляется нетривиальным и наблюдение пика 600 нм. В принципе различными авторами публиковались данные об анализе спектральных составляющих «медленной красной» полосы пористого кремния — см., например, [15]. Существование нескольких составляющих полосы люминесценции вполне естественно, поскольку практически нет сомнений, что полоса неоднородно уширена. В рамках существующих представлений о люминесценции пористого кремния наличие отдельных составляющих полосы люминесценции следовало бы понимать как результат неравномерного распределения квантовых проволок по поперечным размерам. Однако различная чувствительность составляющих к процессам усталости показывает, что картина процессов в нашем случае, по-видимому, более сложная. Авторы полагают, что дублетный характер спектра может быть обусловлен сложной структурой образцов.

Авторы пользуются случаем выразить признательность Б.П.Захарчене за постоянное внимание к проводимым исследованиям.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-22603).

Список литературы

- [1] V. Lemann, U. Gosele. Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991).
- [2] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Lern, C. Pickering, J.M. Keen. J. Appl. Phys., **70**, 422 (1991).
- [3] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. Appl. Phys. Lett., **60**, 639 (1992).
- [4] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992).
- [5] Z.Y. Xu, M. Gal, M. Gross. Appl. Phys. Lett., **60**, 1375 (1992).
- [6] I.M. Chang, S.C. Pan, Y.F. Chen. Phys. Rev. B, **48**, 8747 (1993).
- [7] К.С. Журавлев, Н.П. Степина, Т.С. Шамирзаев, Э.Ю. Бучин, Н.Е. Мокроусов. ФТП, **28**, 482 (1994).
- [8] S. Shin, K.U. Jung, T.Y. Hsich, J. Sarathy, J.C. Campbell, D.L. Kwong. Appl. Phys. Lett., **60**, 1863 (1992).
- [9] D.L. Steabler, C.R. Wronski, J. Appl. Phys., **51**, 3262 (1980).
- [10] В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров* (М., Наука, 1966).
- [11] М.Е. Компан, И.И. Новак, И.Ю. Шабанов. ФТТ. **37**, 359 (1995).
- [12] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, **56**, 242 (1992).

- [13] М.Е. Компан, Р. Лайхо. ФТТ, **35**, 365 (1993).
- [14] J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Legion, F. Muller, R. Romestain. Phys. Rev. B, **45**, 14 171 (1992).
- [15] J. Oswald, J. Pastrnak, A. Hospodkova, J. Pangrac. Sol. St. Commun., **89**, 297 (1994).
- [16] F. Kux, D. Kovalev, F. Koch. Appl. Phys. Lett., **66**, 49 (1995).
- [17] В.И. Беклемышин, В.М. Гонтарь, В.В. Левец, И.И. Махонин, С.В. Тихомиров. Электрон. промышленность, вып. 2, 36 (1994).
- [18] A.G. Cullis, L.T. Canham. Nature, **353**, № 6342, 335 (1991)
- [19] Y.F. Chen, S.F. Huang, W.S. Chen. Phys. Rev. B, **44**, 748 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

About the first luminescence of porous silicon

M.E.Kompan, I.Yu.Shabanov, V.I.Beklemyshin, V.M.Gontar', I.I.Makhonin

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