

06;07;12

Аномальный характер кинетики затухания фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния

© *Б.М. Костишко, Ш.Р. Атажанов, С.Н. Миков,
И.П. Пузов, К.А. Гордецкий*

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 10 сентября 1998 г.

Исследованы временные зависимости затухания фотолюминесценции пористого кремния, подвергнутого высокотемпературной карбонизации (1000–1200°C) с одновременным легированием атомами В, Р, Ga или Al. Обнаружено, что легированные бором образцы показывают аномально большое время затухания сине-зеленой (2.4 eV) полосы фотолюминесценции. Кроме того, на кривой спада фотолюминесценции в этом случае наблюдаются осцилляции с периодом 50 ms.

Начиная с 1990 г. большое количество исследовательских групп по всем мире активно изучают механизмы эффективной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК). Однако несмотря на то, что уже существуют образцы светодиодов [1], фотоэлементов [2], газовых сенсоров [3] и других приборов на основе ПК, говорить о его реальном использовании в микроэлектронике пока не приходится. Существенная нестабильность оптических свойств пористого кремния, полученного химическим и электрохимическим травлением, является основной причиной, по которой вышеперечисленные приборы не выходят за пределы лабораторий. Исследованию способов модификации ПК и последующему изменению его деградационных свойств, спектров фотолюминесценции и релаксационных спектров в последнее время уделяется все большее внимание. Из наиболее существенных результатов в этом направлении можно отметить работы, в которых изучаются быстрое термическое окисление [4], длительный низкотемпературный вакуумный отжиг [5] и лазерная модификация исходной монокристаллической пластины кремния [6].

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики затухания ФЛ пористого кремния, подвергнутого для стабилизации светоизлучающих свойств быстрой высокотемпературной карбонизации [7].

При создании образцов ПК использовались легированные фосфором пластины кремния с ориентацией (100) и удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2.4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Пористый кремний формировался по стандартной технологии в процессе электрохимического травления в электролите $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$. Время электрохимического травления составляло 40 min при плотности тока 20 mA/cm^2 .

Свежеприготовленные образцы ПК помещались в реактор, в котором проводилась карбонизация при температуре $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 2–4 min в среде углеродосодержащего газа (CCl_4) и газа-носителя (водорода) [7]. В процессе карбонизации приповерхностная область различных образцов легировалась из твердофазных источников атомами В, Al или Ga до концентрации $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ или из газообразного соединения P_2Cl_5 атомами P до концентрации $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Описанная процедура применяется при создании буферных слоев толщиной 10–15 nm в гетероэпитаксиальных структурах 3C–SiC/Si. Такие буферные слои, сформированные на монокристаллической подложке, не содержат карбидкремниевой фазы, а по данным электронной Оже-спектроскопии перенасыщены углеродом (15%, вблизи поверхности) и не содержат кислорода. ФЛ модифицированных образцов ПК была белосиней с двумя четкими спектральными максимумами в области 1.9 и 2.4 eV [7].

Возбуждение ФЛ при регистрации кинетики затухания люминесценции осуществлялось ультрафиолетовым излучением лазера на парах азота типа ИЛА-800 ($\lambda = 337 \text{ nm}$), имеющего частоту повторения импульсов света 10 Hz, длительность импульса 7.5 ns и импульсную мощность 500 kW. Регистрация ФЛ осуществлялась по схеме "на отражение". Излучение собиралось системой кварцевых линз на входную щель монохроматора МДР-23 и затем регистрировалось в режиме счета фотонов. Разрешение установки по временам релаксации ФЛ составляло $1.0 \mu\text{s}$.

Анализ кинетики затухания ФЛ карбонизированного ПК показал, что временной спад фотолюминесценции для образцов, легированных Al, Ga или P, аналогичен ранее наблюдаемому в случаях модификации ПК окислением [4] или лазерным отжигом [6]. Однако образцы, карбонизированные с одновременным легированием атомами бора, имели аномально

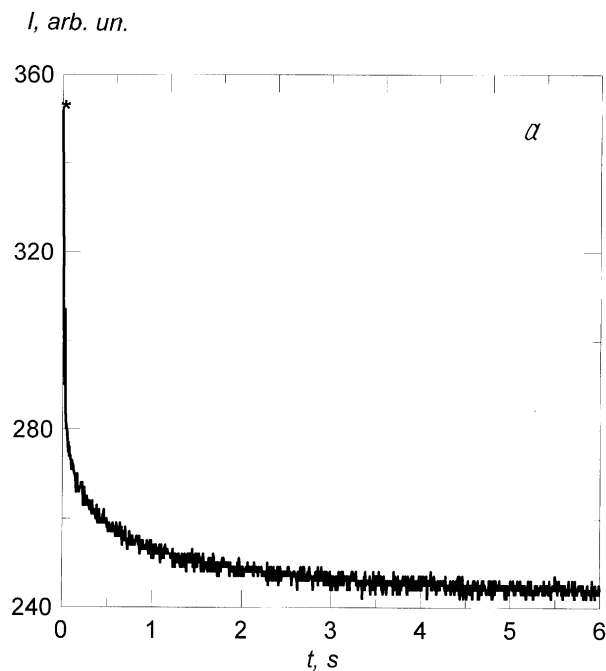


Рис. 1. Временная зависимость сине-зеленой (520 nm) линии фотолуминесценции пористого кремния, карбонизированного в течение 4 min при 1200°C с одновременным легированием атомами бора: *a* соответствует усреднению по 50, а *b* — по 100 импульсам лазерного излучения.

большое время затухания ФЛ в сине-зеленой области ($\lambda = 500$ nm). При этом затухание красной линии спектра ФЛ (характерные времена составляют сотни ns для свежеприготовленного ПК [8] и сотни μ s для модифицированного [4,6]), которое во всех ранее известных случаях происходило медленнее коротковолновой части спектра, теперь стало, наоборот, более быстрым.

На рис. 1, *a* и *b* приведены временные зависимости интенсивности ФЛ, полученные для длины волны 500 nm на легированном атомами бора карбонизированном в течение 2 min при 1200°C пористом кремнии. Как видно, спад ФЛ не является экспоненциальным и происходит очень

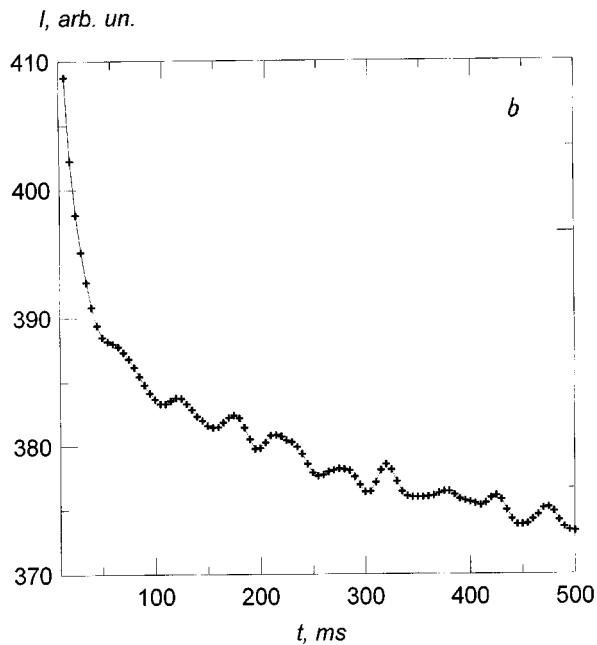


Рис. 1 (продолжение).

медленно — в течение секунд. Это аномально высокое значение на 7 порядков превышает время, за которое гаснет фотолюминесценция исходного ПК, и на 4–5 порядков — время спада ФЛ окисленного ПК. Длительное послесвечение экспонированных УФ облучением участков заметно даже визуально. Еще одной существенной особенностью, наблюдаемой на образцах, легированных бором, является немонотонный характер затухания — на спектре присутствуют осцилляции с периодом 50 ms (рис. 1, *b*). Причем эти осцилляции наблюдаются на различных участках образца и их период не меняется со временем при хранении на воздухе.

Построение в логарифмическом масштабе позволило описать временную зависимость ФЛ, наблюдаемую в эксперименте, суммой двух экспонент с характерными временами τ_1 и τ_2 :

$$I = A_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2). \quad (1)$$

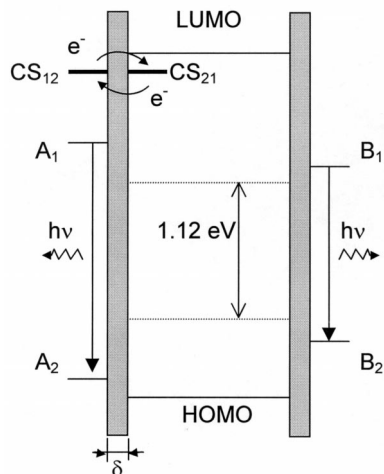


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая процесс резонансной перезарядки в системе изолированных центров прилипания.

Время затухания "быстрой" экспоненты τ_1 незначительно меняется при увеличении количества импульсов воздействующего на образец лазерного облучения (13.4 ms для 50 повторений и 15.7 ms — для 100). При этом τ_2 для "медленной" компоненты уменьшается почти в три раза (857 ms для 50 повторений и 333 ms для 100). Увеличение скорости спада сине-зеленой линии ФЛ при возрастании числа повторения лазерных импульсов свидетельствует о наличии эффекта фотостимулированной "усталости" карбонизированного ПК [9].

Медленное затухание фотолюминесценции может определяться несколькими причинами. Первая — образование в процессе карбонизации большого количества центров прилипания. В этом случае наличие наблюдаемого эффекта только у образцов, легированных бором, означает, что центры прилипания связаны с состоянием примесных атомов в квантовых нитях. Еще один возможный механизм обусловлен появлением при легировании $p-n$ -перехода, электрическое поле которого разделяет сгенерированные в процессе лазерного облучения подвижные носители. Тогда время жизни накопившихся в квантово-размерных областях носителей заряда будет существенно увеличиваться, так как

их перенос через нанометровые сечения квантовых нитей в "ливневых" или "кораллообразных" структурах [10] затруднено, и релаксация начнет определяться в основном процессами туннелирования.

Наличие осцилляций (рис. 1, *b*), по нашему, мнению, объясняется механизмами резонансной перезарядки между локализованными центрами прилипания (CS), которые разделены туннельно-прозрачными потенциальными барьерами. Иллюстрация этой ситуации представлена на рис. 2. Запрещенная зона исходного монокристаллического кремния ($E_g = 1.12$ eV) изображена между наивысшим занятым орбитальным состоянием (НОМО) и наинизшим вакантным — (LUMO) в ПК. Судя по наличию в спектре ФЛ двух максимумов, в системе имеются два сорта центров люминесценции, один из которых связан с излучательными переходами в пористом кремнии (энергия 1.9 eV), а другой — с излучательными переходами в нанокристаллитах 3C-SiC (энергия 2.4 eV) [7]. Верхние и нижние уровни этих переходов изображены на рис. 2 символами B_1 , B_2 и A_1 , A_2 соответственно. Центры прилипания, разделенные потенциальным барьером шириной δ , обозначены CS_{12} и CS_{21} . Тогда взаимодействие в системе, состоящей из этих локализованных уровней, можно описать в рамках модели Андерсона–Ньюенса [11]

$$\begin{cases} i\frac{d}{dt}a_{12}(t) = E_1a_{12}(t) + V_0a_{21}(t), \\ i\frac{d}{dt}a_{21}(t) = V_0a_{12}(t) + E_2a_{21}(t), \end{cases} \quad (2)$$

где E_1 , E_2 — энергия уровней CS_{12} и CS_{21} соответственно, V_0 — потенциал взаимодействия этих состояний, a_{12} и a_{21} — коэффициенты при волновых функциях:

$$\psi = a_{12}(t)\psi_{12} + a_{21}(t)\psi_{21}, \quad (3)$$

ψ_{12} и ψ_{21} являются волновыми функциями дискретных уровней прилипания. Вероятность туннелирования электрона в этой системе и соответственно вероятность его нахождения на уровне CS_{12} , с которого происходит термолизация на излучательные центры A , описывается следующим уравнением:

$$P(t) = 1 - |a_{21}(t)|^2 = \frac{4V_0^2}{(W_2 - W_1)^2} \sin^2\left(\frac{W_2 - W_1}{2}t\right), \quad (4)$$

где $W_{1,2} = (\Delta E \pm \sqrt{\Delta E^2 + 4V_0^2})/2$, а $\Delta E = E_2 - E_1$ — дефект резонанса.

Считая, что интенсивность ФЛ пропорциональна вероятности перезарядки $P(t)$ и уровни центров прилипания находятся в резонансе ($\Delta E \approx 0$), наблюдаемые в эксперименте осцилляции позволяют оценить величину обменного потенциала $V_0 \approx 10^{-12}$ eV.

Таким образом, в представленной работе проведено изучение кинетики затухания фотолюминесценции образцов ПК, подвергшихся быстрой высокотемпературной карбонизации с одновременным легированием различными примесями. Показано, что образцы, легированные бором, показывают аномально большое время затухания сине-зеленой линии (2.4 eV) спектра ФЛ. Еще одна особенность этих образцов состоит в немономонном характере уменьшения интенсивности фотолюминесценции после отключения лазерного облучения. Наблюдаемые в эксперименте эффекты объясняются образованием в процессе карбонизации и легирования значительного количества центров прилипания и встроенного поля $p - n$ -перехода. Наличие осцилляций и их период объясняются резонансным туннелированием между локализованными CS и величиной потенциала взаимодействия. Аномально высокое время затухания ФЛ карбонизированного ПК, наряду с его устойчивыми оптическими свойствами [7], может позволить реализовать на данном материале условия управления долгоживущими неравновесными состояниями и создания инверсной заселенности.

Работа финансировалась грантами "Российские университеты — фундаментальные исследования", Госкомвуза "Радиотехника" и РФФИ 97-02-16710.

Список литературы

- [1] Nobuyoshi K., Tsuyishi O., Xia S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1995. V. 34. N 6. P. L705–707.
- [2] Schirone I., Sotgin G., Rallo F. et al. // Nuovo cim. D. 1996. V. 18. N 10. P. 1225–1232.
- [3] Akiro M., Manabu K., Hidekazu A. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1995. V. 34. N 10. P. 5840–5843.
- [4] Takazawa A., Tamuro T., Yamada M. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 5. P. 2489–2494.
- [5] Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Петров С.А. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 10. С. 745–748.

- [6] Федоренко Л.Л., Сардарлы А.Д., Каганович Э.Б. и др. // ФТП. 1997. Т. 31. № 10. С. 6–10.
- [7] Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Миков С.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 16. С. 24–30.
- [8] Matsumoto T., Daimon M., Futagi T. et al. // Jpn. Appl. Phys. Pt. 2. 1992. V. 31. N 5B. P. L619–L621.
- [9] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 7. С. 1165–1169.
- [10] Бучин Э.Ю., Постников А.В., Проказников А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 1. С. 60–65.
- [11] Sulston K.W., Amos A.T., Davison S.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 9121–9128.