

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СУБМИЛЛИСЕКУНДНОГО ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 80–370 К

М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов

Изучены времяразрешенные спектры субмиллисекундного послесвечения пористого кремния при различных условиях. Обнаружены нетривиальные зависимости параметров спектров от температуры. Удалось показать, что значительное количество достаточно разнородных данных удается объяснить с использованием понятия эффективной температурно-зависимой силы осциллятора. Результаты работы являются безусловным аргументом в пользу квантоворазмерной природы свечения пористого кремния.

Эффективно люминесцирующий в видимой области спектра пористый кремний представляет собой актуальный объект, исследованию которого посвящено значительное количество работ. Однако прогресс в понимании природы рекомбинационных процессов в этом материале относительно невелик, поскольку значительная ширина полосы люминесценции затрудняет получение детальной информации. До настоящего времени отсутствуют данные, которые однозначно позволили бы связать характеристики известной полосы в видимой области спектра либо со свойствами собственно излучающих осцилляторов, либо с функцией распределения элементарных осцилляторов по ансамблю. В этой работе мы публикуем данные, которые могут рассматриваться как аргумент в пользу интерпретации наблюдаемой полосы преимущественно как характеристики распределения отдельных осцилляторов.

Исследовались спектры люминесценции с временным разрешением образцов пористого кремния в области времен послесвечения от 0.8 до 500 мкс. Образцы получались по общепринятой технологии анодного травления [1,2], в том числе с различными вариациями параметров процессов. Результаты, которые выносятся на обсуждение в данной статье, были типичными для использовавшихся нами образцов. Исследования проводились на температурном интервале 80 – 370 К с различными длинами волн и интенсивностями света возбуждения. Дополнительные сведения о технике эксперимента могут быть найдены в [3].

1. Результаты экспериментов

Основным фактом, анализируемым в настоящей работе, является красный сдвиг полосы люминесценции, наблюдаемый по мере увеличения задержки регистрации после импульса возбуждения. Полученные

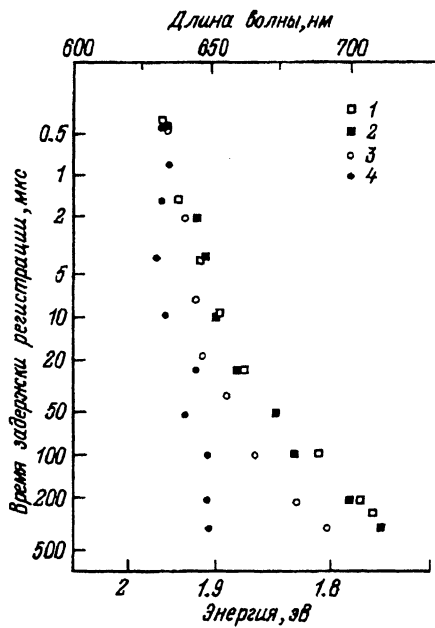
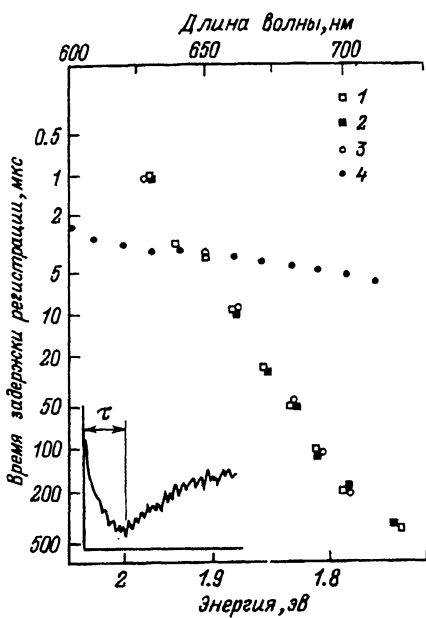


Рис. 1. Положение максимума полосы в спектре послесвечения пористого кремния для различных условий возбуждения (комнатная температура).
 1 — возбуждение эксимерным лазером с длиной волны 308 нм,
 2 — то же для азотного лазера 337 нм,
 3 — азотный лазер с ослаблением интенсивности на два порядка,
 4 — время разгорания послесвечения в зависимости от длины волны (от момента возбуждения до достижения максимума интенсивности).

Рис. 2. Положение максимумов в спектре для нескольких температур.
 T, K: 1 — 300, 2 — 230, 3 — 150, 4 — 80.

данные приведены на рис. 1, 2. Рис. 1 демонстрирует положение максимума полосы люминесценции в зависимости от времени детектирования от 0.8 до 500 мкс при комнатной температуре. Здесь приведены данные для двух длин волн возбуждения, соответствующих двум применявшимся типам лазеров с длинами волн излучения 308 и 337 нм и для различных уровней интенсивности возбуждения. Из рис. 1 видно, что вариация указанных выше параметров эксперимента не приводит (с точностью до разброса данных) к изменению временных сдвигов в положении полосы в спектре.

В то же время изменение температуры образца (рис. 2) однозначно изменяет данную зависимость, приводя к существенному уменьшению (или почти полному исчезновению — в зависимости от образца) временного сдвига при 80 К.

С целью более отчетливого выявления тенденции температурных изменений в положениях линий спектры люминесценции с временным разрешением регистрировались и при повышенных температурах — до 100° С. Отметим, что даже визуально свечение образцов пористого кремния при повышенной температуре и том же возбуждении отличалось от хорошо известного для обычных температур — оно было беловато-

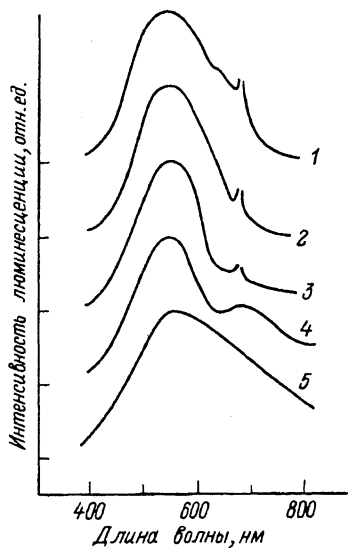


Рис. 3. Спектры послесвечения пористого кремния с временным разрешением при 370 К.

Кривые соответствуют задержкам (мкс): 1 — 0,7, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 6. Узкая линия вблизи 675 нм — следы лазера возбуждения во втором порядке решетки.

голубым. После охлаждения образца цвет свечения (и, естественно, спектры) практически восстанавливались, однако с заметной потерей интенсивности.

Времяразрешенные спектры послесвечения для повышенных температур приведены на рис. 3. Как и должно следовать из видимых отличий по цвету свечения, характер спектров при высоких температурах сильно отличается от известных спектров люминесценции пористого кремния [1]. Кроме того, послесвечение при 100° С было существенно более коротким, так что спектры послесвечения с достаточным отношением сигнал/шум удалось зарегистрировать лишь до задержек 6 мкс.

В спектрах (рис. 3) можно выделить две полосы: коротковолновую вблизи 530 нм и длинноволновую вблизи 680 нм, где обычно и наблюдается максимум полосы свечения пористого кремния. Заметим, что и первая из полос наблюдалась ранее в работах других авторов, например в [4]. Однако преобладание этой полосы во всем диапазоне времен измерений является необычным. Зато эта тенденция хорошо согласуется с поведением полосы в интегральных спектрах, полученных для повышенных температур в [5]. В этой работе надежно зафиксирована тенденция к сдвигу полосы при нагреве в коротковолновую сторону. Величина сдвига максимума полосы вблизи комнатной температуры составляет около 0,1 эВ/50 К. В спектрах (рис.3), кроме этого общего сдвига свечения в коротковолновую сторону, наблюдается еще непонятное, немонотонное по мере увеличения задержки поведение интенсивности в области около 680 нм. При анализе данных в настоящей работе мы ограничимся рассмотрением общего сдвига в коротковолновую сторону и не будем рассматривать эти дополнительные особенности.

2. Анализ результатов эксперимента

Проанализируем смысл полученных данных. На первый взгляд может показаться, что результаты носят понятный и простой характер.

На существующем уровне понимания рекомбинационных процессов в пористом кремнии принято прямо соотносить длину волны в спектре с

поперечным сечением квантоворазмерного осциллятора. Так, например, в [6] максимум люминесценции в 1.6 эВ из работы [7] приписывается кремниевым образованиям с поперечными размерами 27 Å. При этом, поскольку уменьшение квантующего размера должно приводить к большей локализации волновых функций и тем самым к большему их перекрытию, красный сдвиг полосы при увеличении времени послесвечения естественным образом может соответствовать уменьшению относительного количества более тонких осцилляторов по мере высвечивания после импульса возбуждения. Сдвиг полосы в длинноволновую сторону при увеличении времени задержки — вообще типичная зависимость, наблюдающаяся как результат действия различных механизмов в объектах самой разнообразной природы, например в суперионных проводниках [8]. Даже то, что сдвиг в красную сторону с увеличением задержки увеличивается при увеличении температуры между 80 и 300 К, легко объяснимо в предположении, что локализованные экситоны могут активационным образом де локализоваться с последующей локализацией на нижележащих уровнях. Процессы такого рода также достаточно распространены и хорошо известны в рамках общего понятия «перенос возбуждения» [9]. Смещение полосы при нагреве образца в коротковолновую сторону — также общеизвестная закономерность, встречающаяся во множестве объектов.

Однако каждый из этих подходов, объясняя часть экспериментально наблюдавшихся фактов, оставляет необъясненными другие.

Прежде всего если считать, что длинноволновой сдвиг полосы при увеличении задержки есть проявление дисперсии излучательных времен, то непонятно отсутствие такого сдвига при низких температурах. Можно попытаться объяснить существование большего сдвига при комнатной температуре тем, что одновременно с процессом послесвечения активационным образом идет процесс перераспределения локализованных возбуждений. В этом случае также можно было бы ожидать, что перенос возбуждений будет приводить на конечных стадиях затухания к переходу свечения к более длинноволновым компонентам. Но тогда в свою очередь этот процесс должен проявиться и в отличии времен возгорания люминесценции на длинноволновом и коротковолновом краю. Это предположение мы проверили экспериментально. Данные по временам возгорания люминесценции по полосе также приведены на рис. 1. Видно, что, хотя зависимость и существует и времена возгорания люминесценции на длинноволновом краю полосы несколько больше, отличия по этому параметру вдоль по полосе невелики и на этом основании нельзя строить каких-либо предположений. Дополнительно отметим, что наши данные по временам возгорания люминесценции существенно отличаются от представленных в [10].

Нельзя признать удовлетворительным и объяснение сдвига полосы в коротковолновую сторону тем, что это «обычный» процесс. Такой процесс действительно существует, однако это отражает термическое заселение вышележащих уровней и величина сдвига в энергетических единицах соответствует величине нагрева. В нашем случае нагрев на температуру порядка 100° С приводит к возгоранию пика, лежащему примерно на 0.4 эВ выше по энергии, так что численные величины просто несопоставимы. Попытка объяснять сдвиг каким-либо образом, основанная на температурном изменении величин энергетических зон, также отпадает, поскольку ширина запрещенной зоны расширяется и спектр смещается в коротковолновую сторону (как для кремния, так и для большинства ма-

териалов) при охлаждении. В нашем случае знак наблюдаемого эффекта обратный.

Тем не менее все экспериментальные эффекты, наблюдавшиеся в данной работе, удается объединить и объяснить в рамках единой модели. В основе нашего объяснения лежат результаты расчетов из работы [6]. В ней авторами рассчитаны энергетические уровни и силы осцилляторов для свободных квантоворазмерных тонких кремниевых проволок.

Существенной особенностью работы [6] является то, что расчет проведен для более чем десяти низших экситонных уровней в проволоках нескольких размеров. При этом в каждой из кремниевых проволок распределение экситонов по возможным уровням предполагается термализованным. А так как в соответствии с результатами расчета свойства экситонов на различных уровнях отличаются достаточно сильно (силы осцилляторов различных экситонов для проволоки конкретного размера могут отличаться на 3–5 порядков), то эффективная (усредненная по уровням различных экситонов) сила осциллятора для квантоворазмерной проволоки заданного сечения приобретает температурную зависимость, причем весьма нетривиальную. Учет этого обстоятельства и позволяет в комплексе объяснить данные, полученные в наших экспериментах.

Прежде всего напишем выражение для зависимости интенсивности люминесценции пористого кремния от энергии фотона люминесценции $I(E_\phi)$

$$I(E_\phi) = D(R)F(R, AT)U(R, T).$$

Здесь $D(R)$ — относительное распределение квантоворазмерных нитей по различным размерам; $D(R)$ является характеристикой конкретного образца и зависит от материала и деталей технологического процесса травления.

В функцию $F(R, T)$ для краткости мы объединяем эффективность возбуждения и учет безызлучательной рекомбинации. Оба этих фактора несомненно присутствуют и оба могут зависеть и от размера кремниевого образования, и от температуры. Однако в нашем случае в объяснениях два вышеуказанных процесса не используются при объяснении данных и можно считать $F(R, T)$ слабо меняющейся в рассматриваемом диапазоне величин. Естественно, что зависимость $E_\phi(R)$ мы предполагаем известной, так что энергия уровня локализации и энергия фотона люминесценции должны расти при уменьшении размеров квантованных проволок. Функция $U(R, T)$ есть вероятность излучательной рекомбинации. Мы будем считать, что с точностью до константы $U(R, T)$ соответствует усредненным силам осциллятора для кремниевых образований различной толщины, полученных в [6] (рис. 4). При таком рассмотрении исходный факт данной работы — отсутствие длинноволнового сдвига положения полосы люминесценции при увеличении задержки регистрации при 80 К — есть просто следствие того, что вблизи 80 К пересекаются кривые $U(R, T)$ для разных размеров R . Уже вблизи комнатной температуры величины сил осцилляторов располагаются регулярно: максимальное значение (и, следовательно, минимальное время высвечивания) достигается для проволок с минимальной толщиной и сила осцилляторов последовательно уменьшается при увеличении размеров кремниевой нити. Такая антибатная зависимость и должна проявляться на эксперименте как красный сдвиг полосы по мере увеличения задержки.

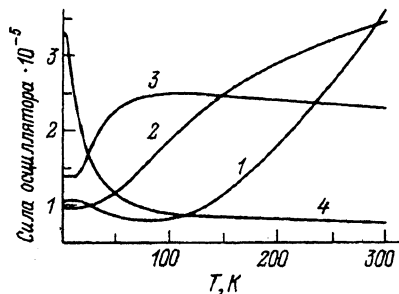


Рис. 4. Зависимости эффективных сил осциллятора от температуры для кремниевых квантоворазмерных проволок с различными поперечными размерами (Å): 1 — 7.7, 2 — 15, 3 — 23, 4 — 31.

Для удобства визуального сравнения кривые 1, 2, 3, 4 на рисунке приведены домноженные на соответственно 1, 20, 400, 500. Из работы [6].

Наконец, совершенно неожиданно в рамки этого рассмотрения вписывается и результат высокотемпературного эксперимента. Напомним, что на эксперименте при этих условиях коротковолновая часть спектра стала настолько интенсивной, что трудно представить, что это температурные вариации одного и того же спектра.

В опубликованной в [6] зависимости показано, что именно для самых тонких образований (7.7 Å) вблизи комнатной температуры имеется заметная (и положительная) производная величины силы осциллятора по температуре; более того, для них положительна и вторая производная. Это означает, что при повышении температуры должен начаться резкий опережающий рост интенсивности излучения самых тонких из кремниевых проволок. Именно это и наблюдалось в эксперименте. Основная полоса в спектре в этих условиях регистрируется начиная примерно с 400 нм, что соответствует поперечному сечению кремниевой нити около 10 Å. Эти характеристики эксперимента находятся в пределах величин параметров, рассмотренных в [6], что дает основание использовать данные этой работы для интерпретации наших результатов.

Таким образом, в настоящей работе нами были изучены времяразрешенные спектры субмиллисекундного послесвечения пористого кремния при различных условиях. Полученные экспериментальные данные удалось объяснить на основе единого подхода с использованием понятия эффективной температурно-зависимой силы осциллятора. Наблюдаемые в эксперименте модификации спектра приписываются преимущественно изменениям сил осцилляторов, различным образом, согласно [6], зависящим от температуры для проволок различного сечения. В этом подход данной работы отличается от традиционного для спектроскопии, обычно рассматривающего в качестве основных причин, формирующих вид спектра, наличие уровней с определенной энергией и эффективность их возбуждения.

В ходе первичного анализа данных в качестве возможных предлагались и другие механизмы объяснений тех или иных зависимостей. И хотя эти механизмы были оставлены и предпочтение отдано единому для всех данных способу объяснения, достаточно вероятно, что эти механизмы не могут быть совершенно откинута при более детальном рассмотрении поведения такого сложного объекта, каким является пористый кремний.

В целом успех применения результатов теории [6] для объяснения наших экспериментальных данных является безусловным аргументом в пользу квантоворазмерной природы свечения пористого кремния и подтверждением правильности подхода в [6].

Список литературы

- [1] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046-1048.
- [2] Lehmann V., Gosele V. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 58. N 8. P. 856-858.
- [3] Компан М.Е., Лайхо Р. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 365-369.
- [4] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.Б., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 5. С. 242-245.
- [5] Perry C.H., Feng Lu, Narmavar F., Kalhoran N.M., Soref R.A. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 25. P. 3117-3119.
- [6] Sanders G.D., Yia-Chung Chang // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 16. P. 9202-9213.
- [7] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046-1048.
- [8] Компан М.Е., Венус Г.Б. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 1(7). С. 290-297.
- [9] Holstein T., Lyo S.K., Orbuch R. // Laser spectroscopy of Solids / Ed. W. M. Yen, P. M. Selzer. Springer-Verlag, 1981. 310 с.
- [10] Calcott P.D.J., Nash K.J., Canham L.T., Kane V.J., Brumhead D. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. L91-L98.

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

Поступило в редакцию
15 июня 1993 г.