

ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

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

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 8.07.1992. Принята к печати 14.07.1992)

Исследована фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния в условиях как непрерывного (Ar^+ -лазер), так и импульсного фотовозбуждения (N_2 -лазер) в интервале температур $4.2 \div 300$ К. Стационарный спектр ФЛ содержит широкую бесструктурную полосу. Время-разрешенные спектры (временное разрешение 20 нс) кардинально отличаются от стационарных. Обнаружено наличие двух полос излучения пористого кремния. Коротковолновая полоса (A1) с максимумом при 2.5 эВ наблюдается в наносекундном диапазоне времен задержки ($0 \div 70$ нс). Длинноволновая полоса A2 с увеличением времени задержки смещается в красную область спектра и становится доминирующей при задержках >100 нс. Наблюдаемая спектрально-временная трансформация, по-видимому, обусловлена резкой зависимостью времени жизни от диаметра квантовой проволоки, совокупностью которых является пористый кремний, а также проявлением миграции возбуждения.

Обнаружение в [1] эффективной видимой фотолюминесценции (ФЛ) в пористом кремнии вызвало огромный интерес к исследованию свойств этого материала. Это обусловлено как научной значимостью, так и потенциальной возможностью практического использования пористого кремния [2].

Сильная видимая ФЛ при $T = 300$ К пористого кремния связывается с квантово-размерными эффектами в кремниевых проволоках [1^{-3}]. В спектре ФЛ наблюдают широкую (ширина ~ 0.3 эВ) бесструктурную полосу ФЛ. Природа этой полосы, однако, остается во многом неясной.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования фотолюминесценции пористого кремния при 300 и 4.2 К в условиях как непрерывного, так и импульсного возбуждения.

Слой пористого кремния выращивались в 20%-ном водном растворе HF при протекании анодного тока плотностью $j = 50\text{--}60$ mA/cm^2 в течение 3—5 мин. В качестве подложек использовались полированные пластины $p\text{-Si}$ с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией [100].

В полученных слоях пористого кремния исследовались спектры комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 1 приведены типичные спектры КРС, измеренные при $T = 300$ К в геометрии обратного рассеяния. Спектр КРС содержит узкую линию (ширина ~ 14 cm^{-1}) с максимумом при 519.5 cm^{-1} . Характер спектра свидетельствует об отсутствии заметной аморфизации в полученных слоях пористого кремния. Обращает на себя внимание наличие низкочастотного крыла у основной линии КРС. Кроме того, видна значительная степень деполаризации спектра, свидетельствующая о нарушении правил отбора по поляризации, характерных для объемного кремния [сигнал в геометрии $X(Y\bar{Y})\bar{X}$ от поверхности (100) в объемном кремнии запрещен].

Возбуждение ФЛ осуществлялось азотным импульсным лазером ($\lambda = 3370$ Å, $t_p = 10$ нс), а также непрерывным аргоновым лазером ($\lambda = 4880$ Å). Уровень возбуждения составлял 10 $\text{Вт}/\text{cm}^2$ при стационарном возбуждении и $10^3\text{--}10^5$

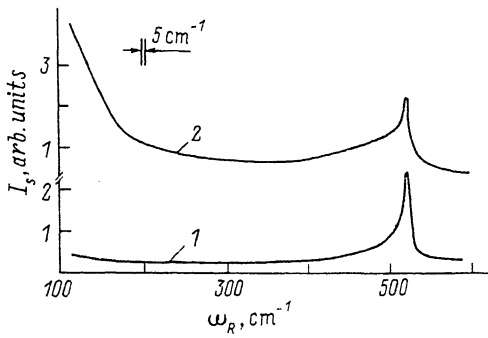


Рис. 1. Спектр КРС от слоя пористого кремния, созданного на подложке ориентации (100) кремния КДБ-1. Накачка Ar^+ -лазер, линия 4880 Å. $T = 300$ К. 1 – $X(YZ)\bar{X}$, 2 – $X(Y\bar{Y})\bar{X}$ $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$, $Z \parallel [001]$.

$\text{Вт}/\text{см}^2$ в случае импульсного возбуждения. Для регистрации сигналов в непрерывном режиме использовалась схема счета фотонов, импульсные измерения проводились с помощью стробоскопической системы регистрации (ширина строб-импульса 4 нс) с временным разрешением ~ 20 нс.

На вставке к рис. 2 приведен спектр ФЛ при $T = 300$ К, полученный в условиях возбуждения аргоновым лазером. Наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом при 1.65 эВ и шириной 0.3 эВ, что согласуется с данными других авторов (см., например, [1, 3]).

Время-разрешенные спектры (рис. 2) кардинально отличаются от спектра, приведенного на вставке к рис. 2. Видно, что для момента регистрации, совпадающего с максимумом лазерного импульса ($\Delta t = 10$ нс), максимум ФЛ приходится на 2.36 эВ. При сдвиге момента регистрации относительно максимума лазерного импульса на 15 нс ($\Delta t = 25$ нс) отчетливо наблюдаются две полосы ФЛ: коротковолновая A1 с максимумом при 2.5 эВ и длинноволновая A2 с максимумом при 2.086 эВ. Дальнейшее увеличение задержки момента регистрации относительно лазерного импульса приводит к тому, что положение полосы A1 практически не меняется, а полоса A2 все время смещается в длинноволновую область спектра. Причем, как видно из рис. 2, полоса A2 становится доминирующей, а при задержках $\Delta t > 100$ нс полоса A1 в спектрах практически не наблюдается. Сигнал ФЛ при импульсном возбуждении линейно зависит от интенсивности возбуждения. (Соответствующая зависимость приведена на рис. 3).

Полосы A1 и A2 имеют ширину ~ 0.4 эВ и вследствие этого перекрываются. На рис. 4, а приведены временные развертки формы импульса фотолюминесценции на разных длинах волн. Во всех случаях форма импульса фотолюминесценции отражает комбинацию двух сигналов: быстрого, практически полностью повторяющего лазерный импульс, из полосы A1 и медленного с временем спада в микросекундном диапазоне из полосы A2. В зависимости от выбранной длины волны соотношение интенсивностей быстрой и медленной компонент ФЛ, как видно из рис. 4, а, меняется.

При $T = 4.2$ К ситуация существенно отличается от рассмотренной выше. Амплитуда медленной составляющей сигнала ФЛ становится малой. Медленная слабая компонента со временем спада ~ 100 нс отчетливо проявляется при длинах волн ≥ 6000 Å (рис. 4, б). Во время-разрешенных спектрах наблюдается только одна бесструктурная полоса ФЛ (рис. 5), максимум которой при увеличении задержки несколько смещается в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что составляющая сигнала ФЛ, имеющая время спада порядка нескольких микросекунд, наблюдается при температурах выше 120 К.

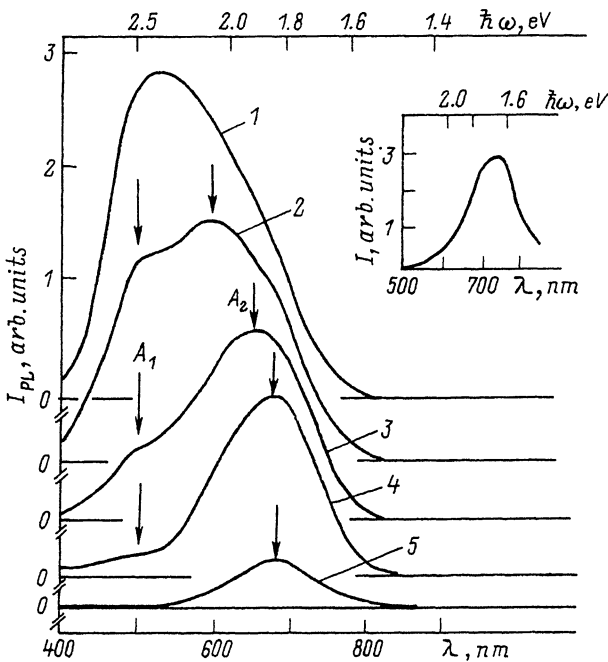


Рис. 2. Время-разрешенные спектры фотолюминесценции пористого кремния при различных задержках момента регистрации относительно начала лазерного импульса Δt , нс: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 75, 5 — 1000. $T = 300$ К. На вставке — спектр фотолюминесценции при стационарном возбуждении аргоновым лазером ($\lambda = 4880$ Å).

Спектр ФЛ, снятый при стационарном возбуждении при $T = 4.2$ К, приведен на вставке к рис. 5. В целом данный спектр мало отличается от спектра при $T = 300$ К (см. вставку на рис. 2).

Таким образом, время-разрешенные спектры ФЛ при $T = 300$ К свидетельствуют о наличии двух характерных полос излучения A_1 и A_2 , отличающихся по энергии излучения и времени затухания люминесценции. Причем длинноволновая полоса с временем спада в микросекундном диапазоне определяет в основном спектр ФЛ, наблюдающийся в условиях стационарного фотовозбуждения (рис. 2).

Наблюдающуюся спектрально-временную трансформацию можно объяснить в соответствии с представлениями о пористом кремнии как системе размерно-квантованных проволок. В соответствии с этими представлениями спектр ФЛ формируется за счет излучательной рекомбинации носителей, локализованных в потенциальных ямах различной ширины. При $T = 4.2$ К время спада ФЛ определяется, по-видимому, безызлучательной рекомбинацией. Смещение спектров ФЛ при $T = 4.2$ К с увеличением времени задержки в красную область (рис. 5) свидетельствует о том, что механизм безызлучательной рекомбинации, обуславливающий короткую кинетику (рис. 4, б), более эффективен для узких квантовых проволок и соответственно больших энергетических зазоров, ответственных за люминесценцию в зеленой области спектра. Эта рекомбинация может быть вызвана поверхностными состояниями, которые обеспечивают более быструю кинетику ФЛ из узких ям (в коротковолновой области спектра) ввиду большего отношения площади поверхности квантовой проволоки к ее объему. Эти факторы и обуславливают смещение время-разрешенных спектров по мере увеличения времени задержки в красную область спектра (рис. 5).

Наряду с этим в спектрах ФЛ может также проявиться процесс миграции возбуждения, который может быть обусловлен, например, диффузией, более

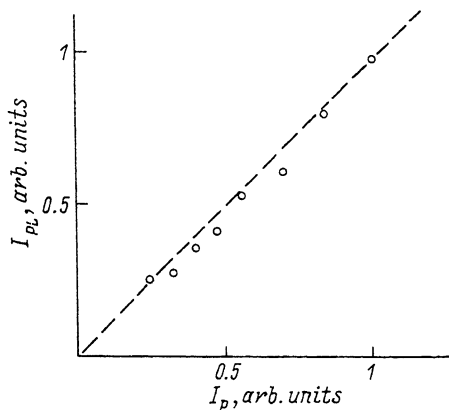


Рис. 3. Зависимость сигнала ФЛ I_{PL} на длине волны 6000 \AA от интенсивности излучения накачки I_p . Импульсное фотовозбуждение. N_2 — лазер, $I_{p, \max} = 10^5 \text{ Вт/см}^2$, $T = 300 \text{ К}$.

эффективной при высоких температурах. Диффузия может явиться причиной ухода носителей из области с эффективным каналом безызлучательной рекомбинации. Это в свою очередь должно привести к появлению в кинетике ФЛ медленной составляющей, которая будет более ярко выражена в красной области спектра (для потенциальных ям большей ширины). Как следствие, в спектрах ФЛ при высоких температурах, когда становится эффективным процесс миграции возбуждения (при $T > 120 \text{ К}$, как следует из экспериментальных данных), имеют место две полосы. Первая лежит в коротковолновой области спектра и обусловлена быстрой составляющей кинетики. Вторая, смещенная в длинноволновую область спектра, имеет медленную кинетику.

В такой ситуации как при $T = 4.2$, так и при $T = 300 \text{ К}$ спектры люминесценции, полученные при стационарном возбуждении, будут в основном формироваться за счет излучения широких потенциальных ям, в которых канал

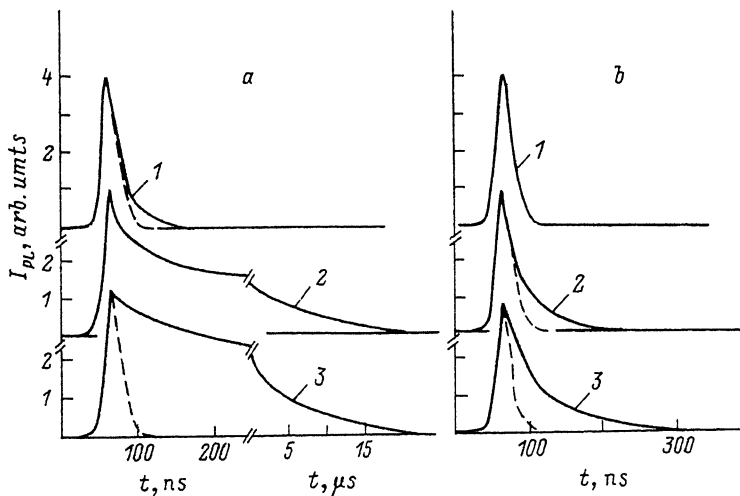


Рис. 4. Кинетика фотолуминесценции пористого кремния на различных длинах волн. $a - T = 300 \text{ К}$. $\lambda, \text{ \AA}$: 1 — 5000, 2 — 6000, 3 — 6500; $b - T = 4.2 \text{ К}$. $\lambda, \text{ \AA}$: 1 — 5000, 2 — 6000, 3 — 6500. Штриховая линия — форма возбуждающего лазерного импульса.

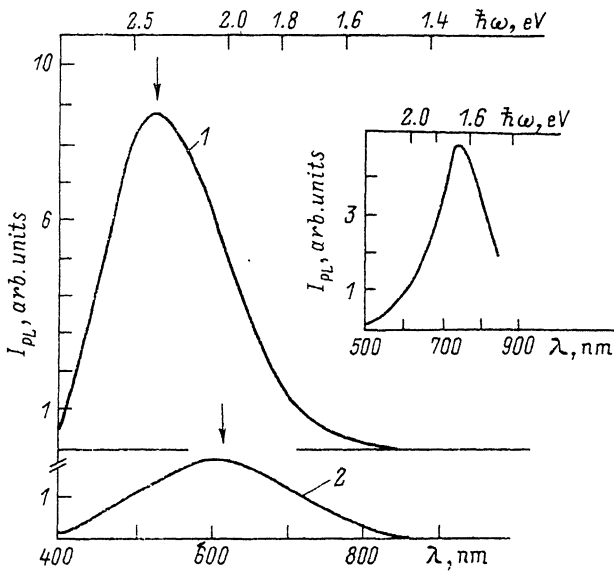


Рис. 5. Время-разрешенные спектры ФЛ пористого кремния при различных временах задержки момента регистрации относительно начала лазерного импульса Δt , нс: 1 — 10, 2 — 50. $T = 4.2$ К. На вставке — спектр ФЛ пористого кремния при стационарном возбуждении аргоновым лазером ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$).

безызлучательной рекомбинации менее эффективен. Это, по-видимому, и является причиной отсутствия их существенного отличия.

Авторы выражают благодарность А. М. Минтаинову за предоставление возможности измерения спектров КРС на установке ДФС-52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] Abstracts of AA Symposium of MRS Fall meeting, Boston (1991).
- [3] N. Koshida, H. Koyama. Japan. J. Appl. Phys., 30, 1221 (1991).

Редактор В. В. Чалдышев