

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. А. Лебедев, А. Д. Ременюк, Ю. В. Рудь

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 16 июня 1993 г. Принята к печати 21 июня 1993 г.)

В работе исследована температурная зависимость спектров фотолюминесценции пористого кремния. Установлено, что с повышением температуры от 77 до 440 К наблюдаются «красное» смещение и сужение полосы фотолюминесценции, а энергия и квантовая эффективность фотолюминесценции в пористом кремнии оказывается значительно выше, чем в обычном объемном кремнии.

В последние годы большой интерес вызывает обнаруженная в 1990 г. фотолюминесценция (ФЛ) пористого кремния (ПК) в видимой области спектра [1]. С тех пор появилось большое число публикаций, посвященных исследованию этого эффекта [2-4], но все же особенности ФЛ ПК изучены пока еще недостаточно, так как технология его изготовления и последующей обработки находится в стадии становления и образцы, получаемые в разных лабораториях, могут значительно различаться по своим свойствам. Данная работа посвящена исследованиям параметров ФЛ в образцах ПК в зависимости от температуры в интервале 77—440 К.

Образцы ПК были изготовлены анодным травлением монокристаллического кремния в HF при плотностях тока 5—80 мА/см² в течение 15—40 мин. Удельное сопротивление исходного кремния ~10 Ом·см, ориентация пластин (111) или (100). Толщина полученного слоя ПК в разных образцах находилась в интервале 3—15 мкм. Под действием УФ облучения такие слои ПК обычно имеют видимое свечение в диапазоне от красного до желтого цветов, что определяется режимом травления.

Измерения спектров стационарной ФЛ выполнялись при возбуждении светом от аргонового лазера PL-120-1 фирмы «Карл Цейс» с энергией возбуждающих фотонов в диапазоне 2.4—2.7 эВ и мощностью пучка 1—50 мВт. Это соответствует уровню накачки ~10²⁰—10²² квант·см⁻³·с⁻¹ при толщине поглощающего слоя ~10 мкм и площади пучка 10⁻² см². Если время жизни неосновных носителей тока ~10⁻⁶ с, то неравновесная концентрация носителей тока достигает величины 10¹⁴ см⁻³—10¹⁶ см⁻³. Излучение ФЛ регистрировалось с той же стороны пленок ПК, с которой производилось возбуждающее облучение.

Образцы ПК при измерениях спектров ФЛ в интервале температур от 77 до 300 К находились в парах азота и температура T образца контролировалась потоком его паров, а температура выше комнатной достигалась нагревом образца в держателе, при этом образцы находились в контакте с воздухом. Запись спектров производилась при нагревании и охлаждении, причем при $T < 440$ К — со скоростью ~1 К/мин. Скорость нагрева и время выдержки при любом значении

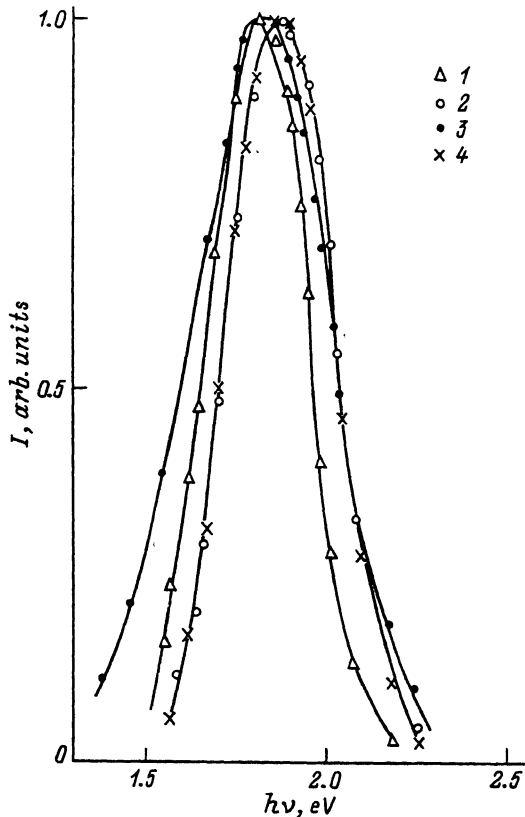


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ для образцов пористого кремния при $T = 300$ К, $h\nu_m = 2.52$ эВ. Номера у кривых соответствуют номерам образцов.

T на положение и контур спектров ФЛ не влияли и при изменении T в указанных пределах спектры хорошо воспроизводились.

Как показали измерения, изменение энергии возбуждающих фотонов и интенсивности накачки в указанных пределах не влияет на положение максимума и контур полосы ФЛ. В исследованном интервале T вид спектров ФЛ различных образцов имеет сходный характер и хорошо воспроизводится при сканировании поверхности образца возбуждающим зондом ($\varnothing \sim 1$ мм).

При комнатной температуре спектры ФЛ ПК представляют собой широкую полосу с максимумом вблизи 670—700 нм (рис. 1). Большая часть исследованных образцов ПК имела симметричную полосу ФЛ, хотя в некоторых случаях наблюдалось относительное расширение полосы в коротковолновую сторону. Контуры симметричных полос с хорошей точностью описываются распределением Гаусса [5]

$$I = I_m \exp \left[- \left(\frac{h\nu - h\nu_m}{\delta h\nu} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где I — интенсивность ФЛ при данном $h\nu$, $h\nu_m$ — энергия максимума ФЛ, I_m — амплитуда ФЛ при энергии $h\nu_m$. Эта зависимость линеаризуется в координатах

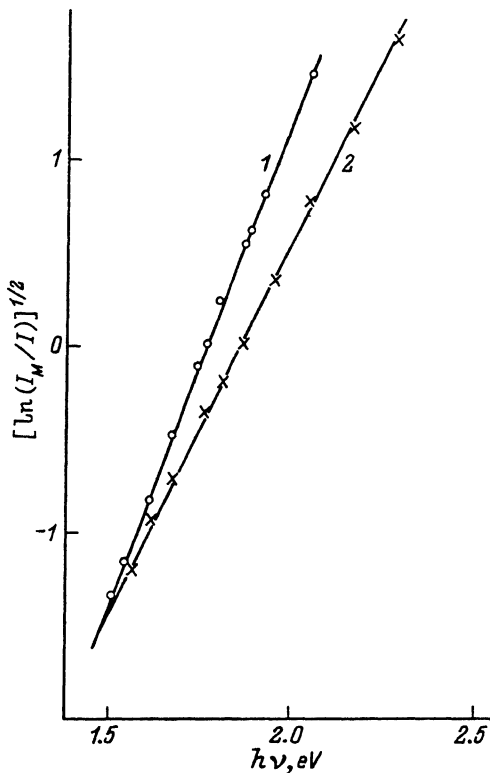


Рис. 2. Зависимость величины $[\ln(I_M/I)]^{1/2}$ для образца 6 от температуры T , К: 1 — 294, 2 — 77. Значения $[\ln(I_M/I)]^{1/2}$ при $h\nu < h\nu_M$ приведены со знаком (—).

$$\sqrt{\ln \frac{I_M}{I}} = \frac{h\nu - h\nu_M}{\delta h\nu}. \quad (2)$$

Наклон прямой определяется величиной $\delta h\nu$, связанной с полушириной полосы $\Delta h\nu$ соотношением

$$\Delta h\nu = 2\sqrt{\ln 2} \delta h\nu. \quad (3)$$

На рис. 2 приведены зависимости $[\ln(I_M/I)]^{1/2} = f(T)$ для типичного образца. Для большей наглядности при $(h\nu - h\nu_M) < 0$ знак при корне взят отрицательным. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. Вычисленная из ее наклона полуширина полосы при 300 К составляет 0.32 эВ. Такая большая ширина полосы ФЛ связана, скорее всего, с тем, что уровни центров излучательной рекомбинации образуют некоторую полосу энергии ионизации, причем концентрация центров распределена по энергии случайным образом.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ при различных температурах в области 77—440 К. Как видно из рисунка, при повышении температуры максимум полосы сдвигается в длинноволновую сторону, а полоса становится более узкой. Измерения выполнены на восьми образцах, как характер изменения $\Delta h\nu = f(T)$, так и его величина воспроизводятся для разных образцов. Среднее сужение полосы при переходе от 77 до 300 К составляет (0.05 ± 0.02) эВ.

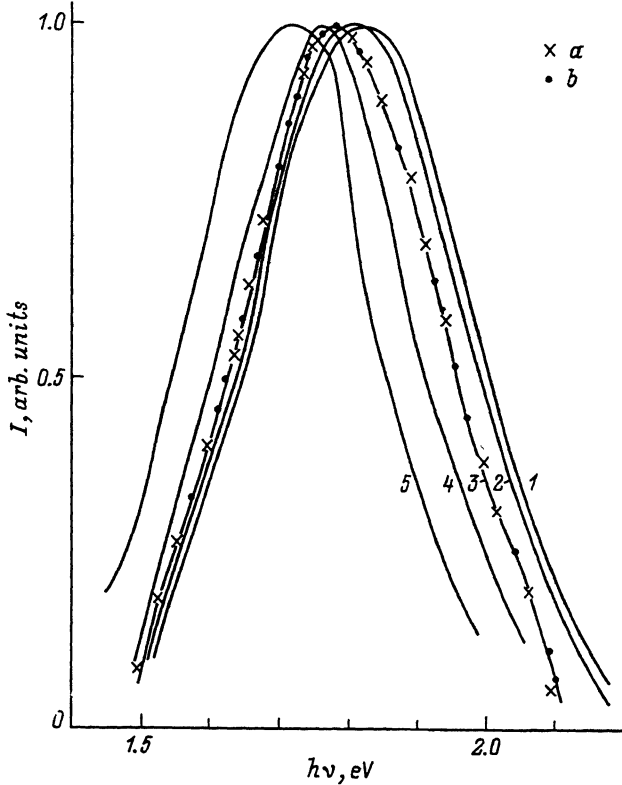


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ для образца 1 при различных температурах T , К: 1 — 77, 2 — 207, 3 — 294, 4 — 350, 5 — 448. Значки a и b соответствуют разной интенсивности накачки, отличающейся в 7.75 раз.

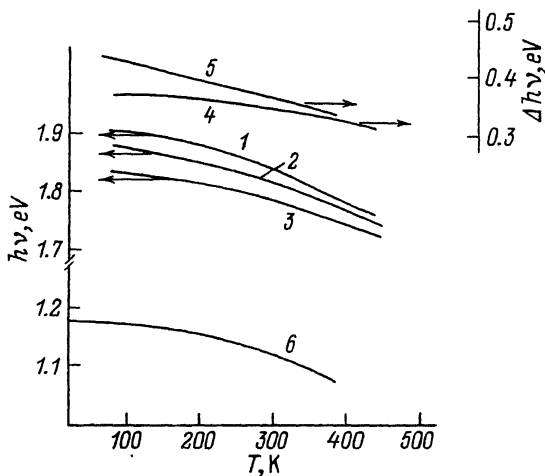


Рис. 4. Температурные зависимости $h\nu_M$ (1—3, левая шкала) и $\Delta h\nu_M$ (4, 5, правая шкала), усредненные по группам образцов: 1, 5 — желтые (3 обр.), 2 — оранжевые (2 обр.), 3, 4 — красные (3 обр.), 6 — $E_g(T)$ для монокристаллического Si.

Явление сужения полосы ФЛ с ростом температуры отличается от результатов [2], где какая-либо зависимость ширины полос ФЛ от T отсутствовала, и, вообще говоря, представляет собою явление аномальное, так как для локальных центров излучательной рекомбинации с фиксированной энергией ионизации полуширина полосы ФЛ с ростом T растет пропорционально \sqrt{T} [6]. Сужение полосы ФЛ с ростом T может быть вызвано как изменением свойств центров излучательной рекомбинации (энергии ионизации и/или сечения захвата носителей тока), так и термическим возбуждением носителей тока с уровней в разрешенную зону. Второй механизм сужения полосы мы считаем более вероятным. В соответствии с этой моделью полоса ФЛ обусловлена излучательной рекомбинацией через набор уровней с не очень сильно различающейся энергией ионизации. Распределение этих уровней по энергии ионизации носит случайный характер и поэтому интенсивность излучения в полосе подчиняется распределению Гаусса. Если излучательные уровни расположены сравнительно близко к разрешенной зоне, с ростом T более мелкие из них будут выключаться из ФЛ из-за усиления термической генерации носителей с уровня в зону. Это должно приводить к сужению полосы ФЛ с ростом температуры, а также к ее смещению в длинноволновую сторону, причем к более быстрому для коротковолнового крыла. Эти особенности температурной зависимости ФЛ наблюдаются в эксперименте.

На всех восьми образцах мы наблюдали также смещение максимумов полосы ФЛ в длинноволновую сторону с ростом T . Оно имеет устойчивый характер и близкие значения для разных образцов и для разных областей возбуждения ФЛ на поверхности каждого образца. Типичная зависимость положения максимума ФЛ от T показана на рис. 4. Для сравнения приведена зависимость ширины запрещенной зоны от температуры $E_g = f(T)$ для объемного кремния из книги Зи С. М. [7]. Как видно из рис. 4, характер температурной зависимости $h\nu_m$ ПК хорошо коррелирует с температурной зависимостью E_g кремния. Таким образом, на температурную зависимость полуширины полосы ФЛ ПК могут влиять два процесса — смещение длинноволнового края за счет изменения $E_g(T)$ и более сильное смещение коротковолнового края, связанное не только с $E_g(T)$, но и с уменьшением степени заполнения близких к разрешенной зоне уровней из-за термической генерации носителей с этих уровней (смещение квазиуровня Ферми). Как видно из рис. 4, энергетическое положение максимума полос ФЛ для ПК существенно выше ширины запрещенной зоны кремния, как и в [1-4], в то же время характер температурной зависимости E_g кремния $h\nu_m$ ФЛ ПК оказался сходным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] X. L. Zhehg, W. Wang, H. C. Chen. Appl. Phys. Lett., 60, 986 (1992).
- [3] C. H. Perry, Feng Lu, F. Namavar, N. M. Kalkhoron, R. A. Soref. Appl. Phys. Lett., 60, 3117 (1992).
- [4] А. Н. Старухин, А. А. Лебедев, Б. С. Разбирин, Л. М. Капитонова. Письма в ЖТФ, 18, 60 (1992).
- [5] Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. 200. М. (1961).
- [6] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках. 450. М. (1973).
- [7] С. М. Зи. Физика полупроводниковых приборов. 650. М. (1973).

Редактор Т. А. Полянская