

УДК 535.372

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М.Е.Компан, И.И.Новак, И.Ю.Шабанов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступила в Редакцию 17 июня 1994 г.

Обнаружены и исследованы аномальные релаксационные процессы в пористом кремнии, включающие качественно различные модификации эффекта «усталости люминесценции» и запоминающегося насыщения поглощения. Совокупность наблюдавшихся эффектов интерпретирована в рамках модели единого рекомбинационного процесса.

О наблюдении релаксационных процессов в люминесценции пористого кремния сообщалось в самых первых работах по этому материалу в одном ряду с упоминанием о деградации способности люминесцировать под действием химических факторов и при длительном хранении образцов [1,7]. Собственно, релаксация под действием возбуждающего люминесценцию света (или «усталость люминесценции») заключалась в последовательном снижении интенсивности люминесценции при достаточно длительном времени регистрации (порядка десятков минут) и постоянных условиях возбуждения. Поскольку само явление было известно, так как наблюдалось ранее на других типах объектов [3], и в частности на образцах гидрогенизированного аморфного кремния [4], оно не привлекло особого интереса. Аналогия с [4] послужила отправной идеей при интерпретации эффекта «усталости» в работе [5], непосредственно посвященной «усталости люминесценции» в пористом кремнии. В работе предлагалась модель, согласно которой видимое ослабление люминесценции приписывалось увеличению вероятности безызлучательной рекомбинации. Согласно модели [4,5], при локализации фотовозбужденных носителей на некоторых бистабильных центрах высвобождаясь при локализации энергия может превратить центр в безызлучательный. Авторам работы [5] на основе этой модели удалось описать достаточно сложный временной ход релаксации интенсивности люминесценции.

В данной статье мы приведем новые экспериментальные данные по релаксационным процессам, протекающим под действием света, возбуждающего люминесценцию. Данные позволяют предложить новую модель явлений, приводящих к эффекту усталости люминесценции.

1. Объект и методы исследования

Исследования проводились на образцах пористого кремния, полученных по общепринятой технологии анодного травления [1] из кремния *p*-типа с сопротивлением 15 Ω -см. Свободные от подложки образцы для измерений пропускания получались механическим отделением слоев пористого кремния от исходной подложки. Типичные свободные образцы имели размеры 0.3×0.3×0.03 mm и окраску от светло-желтой до коричневой. Микрообразцы наклеивались на диафрагмы с отверстиями соответствующего размера. Эксперименты по усталости люминесценции проводились и на нанесенных на стеклянную подложку образцах диспергированного пористого кремния, и на образцах, выращенных на кремниевой подложке. Результаты для этих двух типов образцов не имели качественных отличий.

Эффекты усталости люминесценции исследовались с помощью спектрометра «Spek-Ramalog-5» с использованием возбуждения люминесценции непрерывным He-Ne-лазером (633 nm); в импульсном режиме и для общего контроля люминесценции использовались Xe-Cl (308 nm) и N₂ (337 nm) лазеры. Эволюция пропускания изучалась на образцах без подложки для изучения He-Ne-лазера (633 nm, 30 mW).

До проведения экспериментов по поглощению света были проведены исследования по оптической микроскопии, позволившие выбрать необходимые для экспериментов фрагменты. Полученные при анодном травлении слои пористого кремния под микроскопом представляли собой в разной степени прозрачную массу: от светло-желтой до темно-вишневой. Люминесцентный контроль показал, что спектры люминесценции различно окрашенных образцов не имели существенных отличий, однако интенсивность люминесценции темных образцов была существенно ниже. Из этих предварительных наблюдений следует довольно очевидный вывод о том, что в материале могут сосуществовать различные механизмы поглощения: как приводящие, так и не приводящие в конечном итоге к излучательной рекомбинации. Наблюдение разнородных включений подтверждает также регулярно высказываемую нами мысль о том, что пористый кремний является сильно неоднородным объектом и что регулярным исследованиям должно предшествовать выделение однородных, более строго характеризующих образцов материала [6], иначе экспериментальные данные будут ограничены пусть даже воспроизводимыми, но малоинформативными результатами усредненных измерений.

2. Результаты экспериментов

Наиболее важными результатами данной работы явились наблюдения нового типа релаксационных зависимостей, проявляющихся при малых энергиях кванта света возбуждения люминесценции, и обнаружение сосуществования наряду с усталостью люминесценции эффекта запоминающегося насыщения поглощения.

Экспериментально наблюдавшиеся кривые долговременной релаксации интенсивности люминесценции представляли собой неодноэкспоненциальные кривые замедляющегося переходного процесса («растянутые экспоненты», по терминологии работы [5]), и представлены кривой 1 на рис. 1. При первой экспозиции образца под возбуждающий

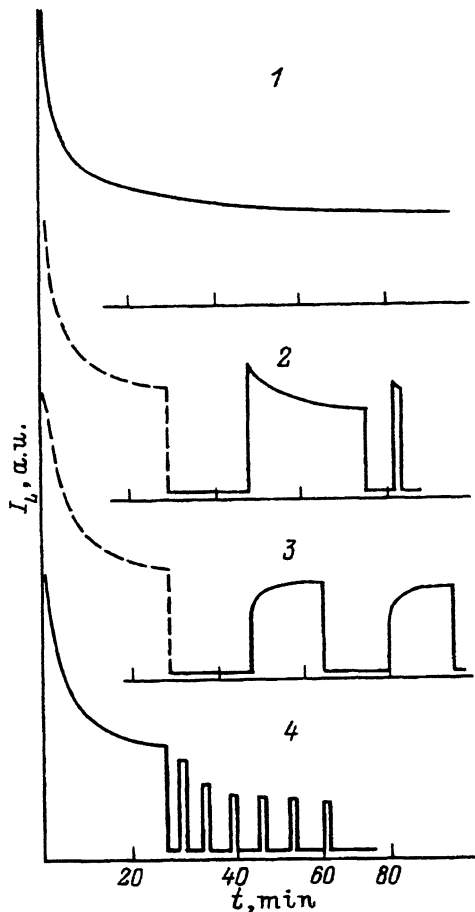


Рис. 1. Временная зависимость интенсивности люминесценции (I_L) при длительном возбуждении.

1 — уменьшение интенсивности люминесценции во времени при первой экспозиции под возбуждающий свет, 2 — то же при повторных экспозициях при возбуждении светом 337 nm, 3 — то же при возбуждении светом 633 nm, 4 — кратковременные (0.5 min) зондирования люминесценции образца, релаксирующего после выключения возбуждения 633 nm $T = 300$ K. Кривые нормированы на максимальное значение. Для возможности сравнения масштабов релаксационных процессов на кривых 2, 3 штриховыми линиями показано типичное спадение интенсивности при первой экспозиции.

свет не наблюдалось существенных отличий между релаксационными кривыми, зарегистрированными для различных длин волн возбуждающего света.

Однако при вторичной экспозиции данной точки образца после прекращения возбуждения вид релаксационных кривых интенсивности существенно зависел от энергии кванта возбуждения. При возбуждении люминесценции светом ультрафиолетового диапазона (337 nm) за время прекращения возбуждения происходили обратные изменения и процесс «уставания» повторялся, хотя и с меньшей амплитудой (кривая 2 на рис. 1). При возбуждении люминесценции красным светом (633 nm) интенсивность люминесценции в начальный момент повторной экспозиции была заметно меньше, чем наблюдалась перед выключением возбуждения, и выходила на уровень «усталости» за время порядка получаса. Этот тип поведения интенсивности люминесценции представлен кривой 3 на рис. 1. Экспозиции после последующих затемнений приводили к регистрации кривых эволюции люминесценции типа 3 на рис. 1.

Для того чтобы получить какие-то данные о процессах, происходящих без возбуждения люминесценции, мы измеряли интенсивность люминесценции в течение нескольких коротких интервалов времени (0.5 min) в течение периода затемнения после первой экспозиции. При этом удалось наблюдать хорошо различимое уменьшение интенсивности (оглибающая на кривой 4 на рис. 1), которое явилось наглядным проявлением каких-то релаксационных процессов, протекающих в неосвещенном образце.

Существование как минимум двух различных процессов, приводящих к уменьшению интенсивности люминесценции, — на свету и в темноте — побудило нас проследить за эволюцией других оптических параметров. Мы обнаружили, что пропускание света отделенных от подложки образцов пористого кремния также испытывает существенные изменения во время экспозиции.

Кривые эволюции пропускания показаны на рис. 2. При первой экспозиции образца под лазерный свет (633 nm) интенсивность прошедшего через образец света возрастала (кривая 1 на рис. 2). Величина возрастания в наших экспериментах менялась от образца к образцу; максимальное наблюдавшееся возрастание интенсивности — до двух раз. После достижения насыщения интенсивности прошедшего света

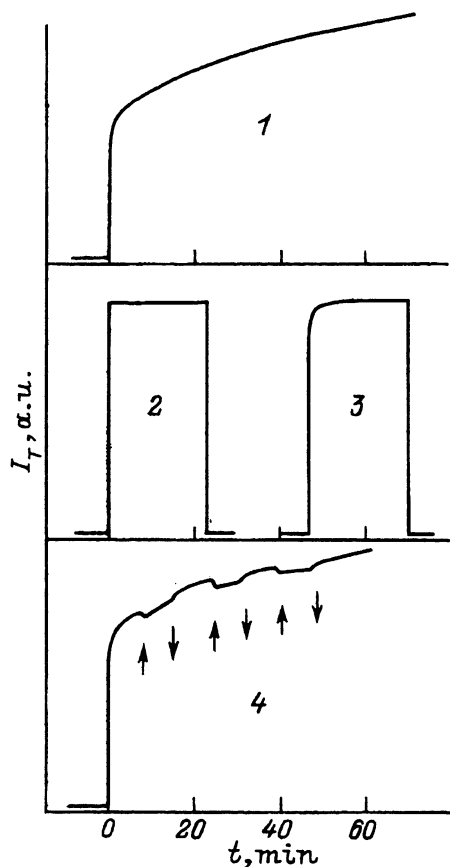


Рис. 2. Эволюция интенсивности света He-Ne-лазера (633 nm), проходящего через образец пористого кремния (I_T).

1 — при первой засветке, 2 — при последующих засветках, 3 — переходный процесс при повторной засветке после экспозиции в ультрафиолете, 4 — частичное восстановление поглощения при дополнительном облучении светом 488 nm. Стрелками возле кривой 4 показаны моменты включения и выключения света 488 nm. $T = 300$ К. Кривые нормированы на максимальное значение.

хранение образца в темноте в течение десятков часов не приводило его в исходное состояние, т.е. начальные возрастания интенсивности при начале повторных экспозиций более не наблюдались (кривая 2 на рис. 2). В то же время прекращение освещения лазером 633 нм на время порядка 15 минут и облучение образца в это время светом ультрафиолетового лазера (377 нм) приводили к частичному восстановлению начального возрастания интенсивности для проходящего света 633 нм (кривая 3 на рис. 2). Наблюдавшаяся амплитуда замедленного возрастания интенсивности (кривая 3 на рис. 2) была порядка 10%. Дополнительная засветка образца сфокусированным светом аргонового лазера (488 нм) приводила к уменьшению пропускания света 633 нм, т.е. к восстановлению поглощения на этой длине волны (кривая 4 на рис. 2).

Нам не удалось обнаружить следов насыщения поглощения для света с длиной волны 337 нм, также использовавшегося в экспериментах.

Следует заметить, что во всех экспериментах было два источника невоспроизводимости. Первый — от образца к образцу (и от одной точки образца к другой) — связан с неоднородностью материала. К данному типу невоспроизводимости мы относим и упоминавшееся существование микрообластей с различным поглощением света. Второй тип невоспроизводимости — на одном и том же образце во времени — был вызван эффектами «памяти» образцов к экспозиции на свету. Эти обстоятельства исключительно затрудняли получение численных характеристик. По этой причине данные, приводимые в статье, ограничены показом типичных кривых, характеризующих наблюдавшиеся эффекты.

3. Анализ и обсуждение

Как было обнаружено и описывалось выше, релаксационные явления в люминесценции пористого кремния могут протекать различным образом. В данном разделе предметом анализа явится взаимосвязанный комплекс релаксационных явлений, наблюдавшийся при достаточно малой энергии кванта света возбуждения люминесценции. Из общефизических соображений представляется правильным утверждение, что указанное выше условие обеспечивает участие в процессе поглощения света достаточно глубоких уровней, что в свою очередь определяет ход процессов локализации носителей. Имеющихся пока данных достаточно лишь, чтобы констатировать, что возможны по крайней мере два типа сценариев релаксационных процессов. Сообщение в недавно опубликованной работе [7] о наблюдении в пористом кремнии насыщения поглощения света 440 нм (с существенно иной динамикой эффекта) пока не проясняет ситуацию, но лишь указывает на то, что разнообразие типов релаксационных эффектов в пористом кремнии, возможно, не ограничивается наблюдавшимися нами двумя случаями. При дальнейшем анализе мы будем иметь в виду эффекты, наблюдавшиеся в наших работах, а именно релаксационные эффекты при низкоэнергетическом возбуждении.

Прежде всего заметим, что модель «усталости люминесценции», принятая в [5] по аналогии, не предполагает существования описанных новых эффектов и не может считаться удовлетворительной. Общее

сходство поведения во времени, близкие по порядку относительные величины наблюдававшихся изменений, тот же порядок длительности (до дней) эффектов памяти к экспозиции на свету — все это убеждает, что изменения в пропускании (поглощении) могут быть основной причиной наблюдаемого эффекта «усталости люминесценции» при низкоэнергетическом возбуждении люминесценции. Собственно, механизм превращения изменений поглощения в изменения люминесценции при этом был бы очевиден. Пористый кремний существует в виде достаточно тонких слоев. При уменьшении поглощения большая часть света будет проходить сквозь слой и меньшая часть его будет участвовать в возбуждении люминесценции.

Природа насыщения поглощения пока не ясна. По своим проявлениям наблюдавшийся эффект напоминает эффект «выжигания спектральных дыр» [9]: Нам представляется, что физическая картина наблюдавшегося эффекта может быть примерно следующей. Возбуждение в случае длинноволнового (633 nm) света, по-видимому, осуществляется в область энергий локализованных состояний. В пользу этого предположения свидетельствует относительно малое значение абсолютной величины коэффициента поглощения пористого кремния в данной спектральной области [6,10]. Поглощение высокомонохроматического света, используемого для возбуждения, при этом может происходить только в отдельных областях материала, где локальная конфигурация энергетических уровней будет содержать энергетический зазор, резонансный с энергией кванта света возбуждения $h\nu = \Delta E$. Далее необходимо, чтобы один из носителей оказался локализованным достаточно близко к той точке, где произошло поглощение светового кванта. Второй член рожденной светом пары носителей должен уйти достаточно далеко от точки рождения.

Два сделанных выше предположения обеспечат следующее: локализация одного носителя из электронно-дырочной пары вблизи точки рождения изменит заселенность (а возможно, и положение) уровней в этой точке и тем самым исключит область материала вокруг данной точки из процесса поглощения света возбуждения. Уход второго члена пары также существен: это лишает первый (локализованный) член пары возможности рекомбинировать и надолго сохраняет непоглощающее состояние уровня, который мог бы взаимодействовать с возбуждающим излучением (рис. 3).

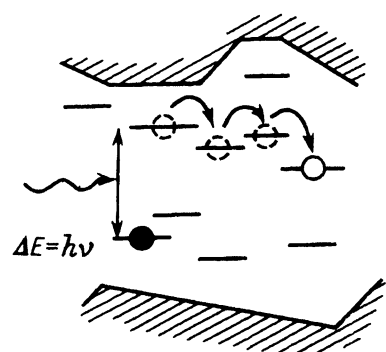


Рис. 3. Иллюстрация к модели пространственного разделения носителей.

В том случае, если оба носителя электронно-дырочной пары рождаются и остаются локализованными, для них возможна туннельная излучательная рекомбинация, которая в данном случае является близнецовой рекомбинацией. В этом случае исходное состояние уровней восстановится и локальная область снова сможет поглощать свет. Если оба носителя из пары мигрируют из точки рождения, то локальная конфигурация уровней также восстановится и сможет принимать участие в поглощении света. Ушедшие носители могут рекомбинировать в любой другой точке и дать вклад в свечение в любой точке спектра или могут рекомбинировать безызлучательно.

Два последних процесса не приводят непосредственно к эффектам, анализируемым в данной работе. Но их наличие будет определять величину остаточного поглощения в состоянии насыщенного поглощения. Последний из указанных выше процессов, обеспечивающий наличие (квази)свободных носителей заряда, должен сказываться на кинетике релаксационных процессов.

То, что генерация квазисвободных носителей в материале может привести к перезарядке глубоких локализованных центров и частичному восстановлению поглощающего состояния, следует из общих соображений и подтверждается результатами эксперимента (кривые 3, 4 на рис. 2). По нашему мнению, наблюдение восстановления поглощения на длине волны 633 нм при дополнительной засветке светом 488 нм является серьезным аргументом в пользу того, что насыщение поглощения не связано с тепловыми эффектами. Кроме того, это дает естественное объяснение эффекту восстановления усталости люминесценции при действии света с другой длиной волны, наблюдавшему в [5] и не получившему объяснения на основе принятой там модели.

В эксперименте с восстановлением поглощающей способности при облучении ультрафиолетом неожиданным является не само существование эффекта, а то, что при сравнительно близких экспозициях на просветляющем и на восстанавливающем свете наблюдавшийся эффект восстановления относительно мал. Представляется, что именно это может быть дополнительным свидетельством в пользу существования в материале пространственно разделенных областей (квантовых проволок), так как при этом для перезарядки локальных центров необходим маловероятный акт поглощения света в конкретных квантовых нитях, содержащих центры.

Рассмотрим теперь необычный процесс в темноте (кривая 5 на рис. 1), медленное восстановление интенсивности люминесценции до «усталого» уровня в начале повторной экспозиции (кривая 2 на рис. 1). Эти эффекты могут быть объяснены в рамках предположений, выдвинутых для объяснения насыщения поглощения.

Необходимо принять во внимание, что если носители из рожденной стетом электронно-дырочной пары по какой-то причине оказались разделены в одномерной кремниевой нити (например, сужением диаметра), то вероятность их встречи после термализации будет достаточно мала, так как масштабы повышения зоны в сужении должны быть порядка долей электрон-вольта. А поскольку пористый кремний является изолятором и характеризуется предельно низкой скоростью безызлучательной рекомбинации, то такие разделенные носители могут существовать аномально долго и образовывать некий фон метастабиль-

ных (и, по всей видимости, локализованных) носителей. Заметим, что по модели, обсуждавшейся выше, процессы образования «непоглощающих» центров как раз приводят к образованию фона разделенных носителей.

Такие разделенные носители в принципе могут принимать участие в излучательной рекомбинации — это был бы аналог обычной люминесценции. Однако, поскольку диффузионные процессы должны быть подавлены в изолирующем пористом кремнии, излучательная рекомбинация метастабильных (локализованных) носителей будет иметь заметную вероятность только с вновь рожденными светом и еще не локализованными носителями. Вот почему существование метастабильных носителей должно проявиться в основном в добавочной интенсивности люминесценции. Остается добавить, что концентрация таких метастабильных носителей должна возрастать (с насыщением) на свету и убывать в темноте.

Возвращаясь к интерпретации аномальных релаксационных эффектов, заметим, что высказанные соображения уже практически содержат единую интерпретацию всего комплекса явлений вместе с эффектами насыщения поглощения.

Мы полагаем, что наблюдающаяся в нашем случае люминесценция пористого кремния есть суперпозиция двух основных вкладов. Первый из них — вклад близнецовой рекомбинации, т.е. рекомбинации носителей из одной пары. Он существует, и именно он определяет интенсивность люминесценции в начальные моменты экспозиций. Величина этого вклада будет оставаться постоянной при постоянном уровне поглощения света возбуждения. Однако концентрация метастабильных носителей начнет возрастать, и полная интенсивность люминесценции также будет возрастать до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение концентраций. Обратная эволюция будет происходить, если возбуждение будет прекращено. Это и соответствует кривым 3, 4 на рис. 1. Кривая 1 отличается тем, что эффекты изменения концентрации метастабильных носителей маскируются при первой экспозиции более сильным эффектом — насыщением поглощения. При вторичных включениях света возбуждения уровень поглощения, в соответствии с моделью, существенно не изменяется. Именно это позволяет наблюдать на эксперименте релаксационные кривые типа 3, 4.

Таким образом, нами обнаружен комплекс необычных релаксационных эффектов в пористом кремнии, включающий аномальные эффекты «усталости люминесценции» и заломинающегося насыщения поглощения. Совокупность наблюдающихся эффектов интерпретирована как единый комплекс, обусловленный определенной последовательностью явлений, протекающих на всех стадиях процесса возникновения рекомбинационного излучения: в поглощении, диффузии, локализации, излучательной рекомбинации.

Получены более детальная картина рекомбинационных процессов в пористом кремнии и первые экспериментальные свидетельства участия в этих процессах не связанных в экситон носителей заряда.

Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность Б.Н.Захарчене за внимание к работе, А.Н.Резнищкому и И.А.Меркулову за ценные замечания при обсуждении модели наблюдавшихся явлений.

Список литературы

- [1] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- [2] Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutsman M., Weber J., Cardona M. // Solid State Commun. 1992. V. 81. N 4. P. 307-312.
- [3] Mollet F., Cernogora J., a La Guillaume C.B. // Phil. Mag. B. 1980. V. 42. N 5. P. 643-670.
- [4] Chen I.F., Huang S.F., Chen W.S. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 23. P. 12748-12753.
- [5] Chang I.M., Pan S.C., Chen Y.F. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 12. P. 8747-8750.
- [6] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 8. С. ?
- [7] Mansumoto T., Hasegawa N., Tamaki T., Veda K., Futagi T., Mimura H., Kanemitsu Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 33 (11). N 1a. P. L35-L36.
- [8] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 10. С. 678-682.
- [9] Small G.J. // Modern Problems in Condensed Matter Science. V. 4 / Ed. V.M. Agranovich and R.M. Hochstrasser. North-Holland, 1983.
- [10] Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М., Ярошецкий И.Д. // ФТП. 1993. Т. 27. № 8. С. 1371-1374.