

- [1] Pantell R.H., Soncini G., Puthoff H.E. // IEEE J. QE. 1964. Vol. QE-4. N 11. P. 905-908.
- [2] Klein O., Nishina Y. // Z. Physik. 1929. Vol. 52. P. 853-868.
- [3] Молчанов А.Г. // УФН. 1972. Т. 106. № 1. С. 165-184.
- [4] Reiter R. Phenomena in Atmospheric and Environmental Electricity. Amsterdam: Elsevier, 1992. 643 с.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1967.
- [6] Баранов В.Ф. Дозиметрия электронного и бета-излучения. М., 1969. 134 с.
- [7] Четочкин Ю.В., Яшкин Е.К., Ещерикин В.М. Очистка радиоактивных газообразных отходов АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1986. 152 с.
- [8] Лейпунский О.И., Новожилов Б.В., Сатаров В.Н. Распространение гамма-квантов в веществе. М.: Физматгиз, 1960. 207 с.
- [9] Вытовский А.В., Зараев О.М. Горячие аэрозольные частицы при техническом использовании атомной энергии. М.: Атомиздат, 1974. 253 с.
- [10] Айбулатов Н.А., Артюхин Ю.В. Геология шельфа и берегов мирового океана. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. 304 с.
- [11] Бета- и гамма-спектроскопия / Под ред. К.Зигбана. М.: ГИФМЛ, 1959. 906 с.
- [12] Боярчук К.А., Кононов Е.Н., Лятов Г.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 6. С. 67-73.

06;07
© 1995 г.

Журнал технической физики, т. 65, в. 10, 1995

РОЛЬ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СПЕКТРОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В.Б.Пикулев, С.Н.Кузнецов, А.М.Ильин

Петрозаводский государственный университет им. О.В.Куусинена,
185640, Петрозаводск, Россия
(Поступило в Редакцию 14 сентября 1994 г.)

При теоретическом рассмотрении проблемы квантового связывания в пористом кремнии (ПК) возможны два альтернативных подхода: либо модель проволок (квазиодномерность), либо модель точек (квазинульмерность). К сожалению, достигнутое разрешение методов структурного анализа слоев ПК не позволяет однозначно судить о том, насколько реальная морфология соответствует той или иной модели. Это порождает с учетом разнообразия условий приготовления ПК противоречивые трактовки механизмов люминесценции. В частности, длительное время обсуждается вопрос о доминирующей размерности в структуре ПК. По-видимому, методологически более правильно исследовать такие слои ПК, условия получения которых формируют преимущественную размерность, например квазиодномерность. В отсутствие надежных структурных данных косвенным показателем однородности слоя ПК может служить ширина фотолюминесцентной (ФЛ) полосы при стационарном возбуждении умеренной мощности. Основная цель предлагаемой работы состояла в получении цельной картины динамических и стационарных характеристик ФЛ слоев пористого кремния, приготовленных в специально подобранных и хорошо контролируемых условиях.

Слой пористого кремния с толщиной и пористостью 30 мкм и 70% соответственно были получены анодным травлением при постоянной плотности тока 75 мА/см^2 в течение ≈ 10 мин в спиртово-водном растворе HF. Подложкой служил кремний ориентации (111) с концентрацией фосфора 10^{16} см^{-3} . Дополнительная генерация дырок в процессе анодирования осуществлялась интенсивной подсветкой в видимой области.

Стационарная ФЛ возбуждалась узким УФ континуумом вблизи $h\nu_{\text{exc}} \approx 4.0$ эВ с мощностью $< 10 \text{ мВт/см}^2$ и регистрировались со спектральным разрешением ≤ 2 нм счетчиком фотонов. Нестационарная ФЛ возбуждалась 4-й гармоникой импульсного Nd:ИАГ лазера (пиковая мощность гармоники $\sim 10^4 \text{ Вт/см}^2$, длительность ~ 20 нс) и регистрировалась по току фотоумножителя с временным разрешением ~ 20 нс. Стационарные и времязрешенные спектры корректировались на спектральную чувствительность системы.

Исследованные в работе слои ПК характеризовались воспроизводимыми высоким уровнем ФЛ с максимумом $h\nu_{\text{max}} \approx 1.75$ эВ и полушириной полосы $h\nu_{0.5} \approx 0.20$ эВ. Квазиодномерный характер морфологии выращенного ПК впервые был установлен из спектров стационарной ФЛ при послойном удалении верхних слоев. Применялся механический способ снятия слоя толщиной ≈ 4 мкм с помощью липкой ленты, не нарушающий нижележащую часть ПК в отличие от метода химического травливания. Важно отметить, что глубина проникновения возбуждающих ФЛ квантов в нашем случае была много меньше толщины удаляемого слоя [1]. Было обнаружено, что по мере уменьшения толщины ПК до 30% от исходной спектр ФЛ монотонно смещался в красную область, а интенсивность в максимуме падала на порядок. При этом наблюдалось некое ($\approx 10\%$) сужение полуширины контура без изменения его гауссовской формы. В соответствии с теоретическим расчетом для квантовых проволок [2] измеренный сдвиг λ_{max} соответствовал приращению поперечника проволок ≈ 2.5 нм в наружном слое на ≈ 0.3 нм, т.е. на один монослой атомов Si. Таким образом, изученные в работе слои ПК имели четко выраженную одномерную морфологию высокого совершенства, как это следует из наших косвенных данных.

Определив доминирующую размерность, представляло интерес исследовать динамику ФЛ отклика слоев ПК импульсном возбуждении. Имеющиеся данные [3,4], несмотря на их детальный характер, выполнены на образцах ПК с неустановленной морфологией. Как и в цитированных работах, мы изучали так называемую медленную компоненту спада ФЛ (время задержки t_{delay} после прекращения импульса возбуждения 20 нс и более). Трансформация времязрешенных спектров с ростом времени задержки показана на рис. 1. Во-первых, при малых $t_{\text{delay}} \leq 40$ нс полуширина спектра ФЛ достигала 0.45 эВ, однако явные признаки наложения дополнительной полосы отсутствовали. В ходе эволюции уширение спектра падало, одновременно максимум полосы смещался в красную область. Отметим, что положение длинноволнового края полосы (на полувысоте) практически не изменялось. Наконец, при $t_{\text{delay}} \geq 12.6$ мкс времязрешенные спектры мало отличались от стационарного (кривая 7 на рис. 1).

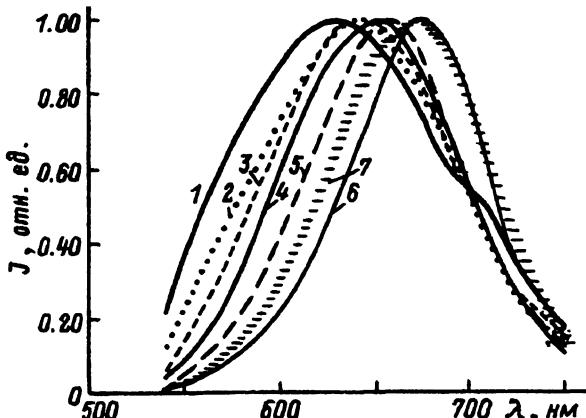


Рис. 1. Эволюция времяразрешенных спектров ФЛ после прекращения возбуждения спустя время задержки, мкс:

1 — 0.04, 2 — 0.12, 3 — 0.40, 4 — 1.26, 5 — 4.00, 6 — 12.60, 7 — стационарный спектр. Спектры нормированы на собственный максимум.

Во-вторых, падение интенсивности ФЛ полосы в максимуме происходило по логарифмическому во времени закону в исследованном интервале t_{delay} . Измерение кинетик спада интенсивности при фиксированных $h\nu$ из полосы ФЛ также свидетельствовало о резко неэкспоненциальном характере затухания, обнаруженном в работах [3,4]. Такое поведение кинетик есть следствие конкуренции двух механизмов диссипации энергии возбуждения: излучательного и безызлучательного. В принципе корректное извлечение постоянных времени указанных процессов из кинетик открывает возможность оценки важной величины — внутреннего квантового выхода ФЛ по формуле

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r},$$

где τ_r и τ_{nr} — времена излучательного и безызлучательного процессов соответственно.

Полуэмпирические критерии извлечения характеристических времен в [3,4] не являются корректными. Поэтому в работе [5] была сделана попытка более строгого анализа кинетик на базе феноменологической, так называемой мицеллярной, модели. В этой модели кинетика спада описывается зависимостью

$$I(t) = I_0 \exp \left\{ -t/\tau_r - \langle n \rangle [1 - \exp(-t/\tau_{nr})] \right\},$$

где $\langle n \rangle$ — среднее число безызлучательных рекомбинационных центров, отнесенное к одной электронно-дырочной паре.

Результаты компьютерной подгонки наших экспериментальных кинетик приведены на рис. 2, показывающем зависимости τ_r и τ_{nr} на коротковолновом крае полосы ФЛ, а также рассчитанную на их основе зависимость внутренней квантовой эффективности ФЛ $\eta(h\nu)$. Последняя из указанных величин η в пределах погрешности постоянна в рассматриваемом интервале $h\nu$ и составляла $4 \pm 1\%$. Отметим, что

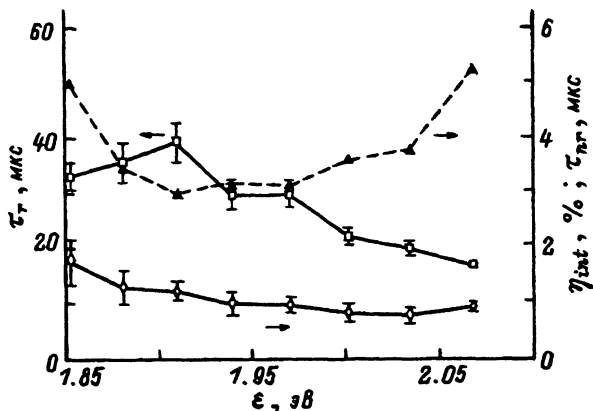


Рис. 2. Зависимости излучательного τ_r и безызлучательного τ_{nr} времен в коротковолновой части ФЛ полосы пористого кремния.

Пунктир — рассчитанная зависимость внутренней квантовой эффективности фотолюминесценции $\eta(h\nu)$.

данное значение близко к величине 3% для внешнего квантового выхода в работе [3]. Можно предположить, что полученная оценка для η универсально отражает эффективность излучательной рекомбинации квантово-связанных носителей в пористом кремнии нанометрового масштаба.

Вопрос о причине коротковолнового сдвига спектра ФЛ при импульсном возбуждении до сих пор остается дискуссионным, в частности, он не находит ответа в квантово-размерной теории идеальной одномерной проволоки [2]. Излагаемые ниже результаты могут, на наш взгляд, пролить свет на механизм сдвига. В работе [6] впервые было обнаружено существенное падение ФЛ эффективности при засветке ПК ультрафиолетом в присутствии кислорода. В процессе наблюдений [6] мы более подробно изучили данный эффект. В частности, установлено, что при экспозиции слоев ПК на воздухе под пучком вакуумного ультрафиолета (ВУФ линия L_α водорода) интенсивность стационарной ФЛ за короткое время ≈ 10 с падала на порядок, однако эмиссионный контур практически не менялся. С другой стороны, показано, что при импульсном возбуждении деградированных указанным способом образцов ПК этот эффект не проявлялся. Кроме того, при механическом удалении верхнего слоя деградировавшего образца толщиной ≈ 4 мкм интенсивность стационарной ФЛ возвращалась к исходному уровню.

Полученные данные могут быть поняты, если принять во внимание высокую эффективность безызлучательной диссипации энергии возбуждения, на что указывает малая величина η . Для рассматриваемого случая квазиодномерной проволоки этот процесс может протекать как на поверхности, так и в "объеме" самой проволоки (диффузия экситонов или амбиполярная диффузия электронно-дырочных пар). Разумно предположить, что соотношение вкладов каждого из безызлучательных каналов зависит от уровня возбуждения ПК. При малом уровне возбуждения, характерном для наблюдения стационарной ФЛ, вклад поверхностной безызлучательной рекомбинации становится весомым.

Поэтому генерация дополнительных рекомбинационных центров на поверхности с помощью ВУФ облучения приводит к тушению ФЛ, а при удалении поврежденного слоя сигнал восстанавливается. При высоком уровне возбуждения (в нашем случае более чем в 10^6 раз) роль поверхностной рекомбинации, по-видимому, незначительна по сравнению с уходом энергии возбуждения по проволоке в подложку, и эффект ВУФ деградации люминесцентного сигнала не проявляется при импульсном возбуждении. Если сказанное выше справедливо, то причина появления коротковолнового сдвига полосы ФЛ при импульсном возбуждении большой мощности состоит в следующем. Механизм формирования ПК предполагает уменьшение поперечника проволок от внутренней границы к внешней [7] и, как следствие, увеличение ширины запрещенной зоны [2]. Однако при невысоком уровне возбуждения излучательный вклад наиболее тонких участков проволок пренебрежимо мал из-за высокого темпа безызлучательной рекомбинации на их дефектной поверхности. Высокий уровень накачки "насыщает" этот канал, и эффективность излучательной рекомбинации носителей в тонких участках проволок резко возрастает. После прекращения возбуждения времяразрешенные спектры смещаются в красную область по мере возрастания роли поверхностного рекомбинационного канала.

Список литературы

- [1] *Sagnes I., Halimaoui A., Vincent G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. P. 1155-1157.*
 - [2] *Sanders G.D., Chang Y.C. // Phys. Rev. B 1992. Vol. 45. P. 9202-9213.*
 - [3] *Vial J.C., Bsiesy A., Gaspard F. et al. // Phys. Rev. B 1992. Vol. 45. P. 14171-14176.*
 - [4] *Calcott P.D.J., Nash K.J., Canham L.T. et al. // J. Phys. 1993. Vol. 5. P. L91-98.*
 - [5] *Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Petrov E.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. P. 85-87.*
 - [6] *Tischler M.A., Collins R.T., Stathis J.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 639-641.*
 - [7] *Herino R., Bomchil G., Barla K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. P. 1994-1999.*
-