

## Фотолюминесценция в пористом кремнии при интенсивном лазерном возбуждении

© Е. Шатковский, Я. Верцинский

Институт физики полупроводников,  
2600 Вильнюс, Литва

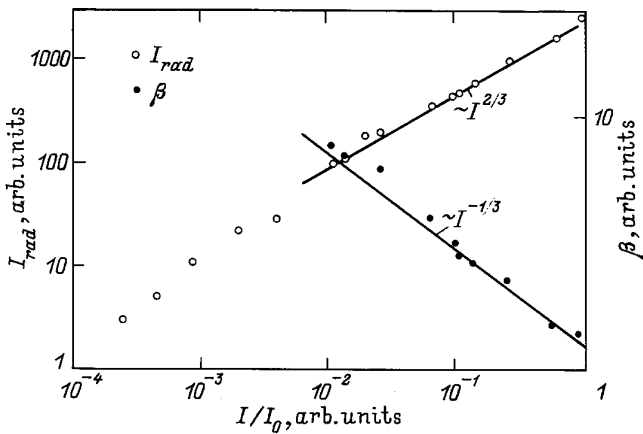
(Получена 9 марта 1996 г. Принята к печати 9 октября 1996 г.)

Исследована интегральная фотолюминесценция в пористом кремнии *p*-типа при интенсивном возбуждении импульсами второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм) лазера на АИГ:Nd<sup>3+</sup>. Установлено, что в области интенсивностей, соответствующих условиям квазистационарного возбуждения, излучение характеризуется степенной зависимостью  $I_{\text{rad}} \sim I^{2/3}$ . С ростом интенсивности возбуждения квантовый выход  $\beta$  падает  $\sim I^{-1/3}$ . Показано, что основное излучение пористого кремния вызвано бимолекулярным рекомбинационным процессом.

Несмотря на интенсивные исследования пористого кремния (*por*-Si), до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о природе видимой люминесценции в этом материале. Существуют две основные спорные модели. Согласно первой, причиной возникновения люминесценции в видимом диапазоне являются квантовые размерные эффекты [1,2], являющиеся следствием характерных нанометровых размеров пористой структуры. Согласно второй модели, видимое излучение *por*-Si обусловлено образующимися в процессе анодного травления комплексами Si:O:H, H:Si:H, силосеном Si<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и его модификациями [3–7]. Первая гипотеза подтверждается исследованиями сдвига края полосы поглощения [2,3,8–10]. Однако она не может достаточно полно объяснить поведение спектра люминесценции. Во-первых, люминесценция возникает только в образцах значительной степени пористости. Во-вторых, нет сколько-нибудь определенной зависимости между формой и положением спектра люминесценции и размерами наночастиц [10,11], хотя, как это следует из сдвига края поглощения, такая зависимость должна быть. В последнее время, однако, намечается тенденция сближения этих двух моделей. Так, в работе [12] установлено, что сферические наночастицы кремния, покрытые окисью кремния, излучают в той же области спектра, что и *por*-Si. Показано, что это излучение может быть объяснено аннигиляцией экситона, пространственно ограниченного (захваченного) в промежуточной области между ядром сферы и оксидным слоем на поверхности. С другой стороны, в работе [13] показано, что в сложных комплексах типа силосенов возможно образование кластеров из плоскостей атомов кремния. В таких кластерах имеет место эффект квантового ограничения. Не исключено также, что оба этих механизма, а может и еще более сложная система переходов формирует интегральное излучение *por*-Si в видимой области. Основной для такого предположения служат наличие очень развитой поверхности с эффектом квантового ограничения. Кроме того, при низких температурах проявляется сложная структура спектра [14,15] и сдвиг полосы излучения во времени, формально описанный трехуровневой схемой в работе [6].

Для описания характеристик излучения *por*-Si в рамках механизма квантового ограничения привлекаются модели рекомбинации различной кратности. Одна из них, как упоминалось, представляет собой модель 3-х уровневой мономолекулярной рекомбинации [6]. Мономолекулярная рекомбинация, ограниченная туннелированием через потенциальный барьер, предлагается и в работах [16,17]. В других работах авторы придерживаются мнения, что излучение *por*-Si представляет собой бимолекулярный процесс, т.е. оно является результатом рекомбинации свободных или связанных в экситон электрона и дырки [12,14,18,19]. Тем не менее нет согласованности результатов и выводов в рамках модели. Наиболее очевидно это при сравнении работ [14] и [18], где в одном случае рассматриваются прямые, а в другом — не прямые межзонные переходы.

Данная работа посвящена определению кратности излучательного процесса в *por*-Si. С этой целью мы провели измерения интенсивности интегрального излучения в зависимости от интенсивности возбуждения. Пористый кремний был получен путем анодного травления пластин монокристаллического кремния *p*-типа,  $\rho = 10$  Ом·см, ориентации {111} в течение 15 мин, током в 50 мА/см<sup>2</sup> при комнатной температуре [23]. Возбуждение осуществляли импульсами второй гармоники ( $\lambda = 0.532$  мкм) лазера на АИГ:Nd<sup>3+</sup> с модулированной добротностью. Длительность импульсов  $\tau \approx 16$  нс. Максимальная интенсивность возбуждения достигала величины  $I = 10^{24}$  кв./см<sup>2</sup>·с. Регистрацию импульсов фотолюминесценции осуществляли фотоумножителем ФЭУ-28, работавшем в линейном режиме, защищенном светофильтрами КС-11 и КС-12. Излучение регистрировали в спектральном диапазоне (1.2–0.6) мкм, ограниченном с одной стороны спектральной характеристикой чувствительности фотоумножителя и пропусканием светофильтров — с другой стороны. Регистрация осуществлялась по максимуму импульса фотолюминесценции. Оптическая связь между ФЭУ и образцом осуществлялась при помощи световода. Сигналы фотоответа регистрировались широкополосным осциллографом (полоса пропускания  $\Delta f = 250$  МГц). Измерения проводили при комнатной температуре.



**Рис. 1.** Зависимость интегральной интенсивности  $I_{rad}$  и квантового выхода  $\beta$  от интенсивности возбуждения  $I$  ( $I_0 = 10^{24}$  кв.см<sup>2</sup> · с).

Зависимость интенсивности излучения от мощности возбуждения представлена на рис. 1. Как и ожидалось, до интенсивностей возбуждения  $I_1 = 10^{-2}I_0$  возбуждение нестационарно. Эта область малоинформативна, поэтому при дальнейшем рассмотрении мы будем иметь в виду только интервал интенсивностей  $I > I_1$ , где возбуждение квазистационарно [22,23]. Как видно на рис. 1, в этом интервале интенсивностей излучение характеризуется степенной зависимостью  $I_{rad} \sim I^{2/3}$ . Здесь же представлена зависимость квантового выхода излучения  $\beta$  от интенсивности возбуждения, рассчитанная согласно соотношению

$$\beta = I_{rad}/I. \tag{1}$$

Как видно из рис. 1, квантовый выход излучения падает с ростом интенсивности возбуждения. Из этого в соответствии с результатами измерения фотопроводимости и фотомагнитоэлектрического эффекта [23] следует, что концентрация неравновесных носителей заряда контролируется не излучательным, а более сильно зависящим от концентрации нелинейным безызлучательным процессом. Такой вывод подтверждается и относительно небольшим (~ 3%) численным значением квантового выхода излучения [17,18].

Условия наших экспериментов принципиально отличаются от большинства работ экстремально большой интенсивностью возбуждения. Этой цели служит и выбранный импульсный режим возбуждения. Известно, что обычно при аналогичных условиях в полупроводниках концентрация неравновесных носителей заряда  $\Delta n = \Delta p \gg n_0, p_0$ . Здесь  $n_0, p_0$  — равновесные концентрации электронов и дырок. В таком случае суммарная скорость рекомбинации носителей заряда  $r$  с учетом известных моделей моно-, бимолекулярной и трехчастичной межзонной оже-рекомбинации запишется в следующем виде:

$$r = \sum_{i=1}^3 A_i (\Delta n)^i. \tag{2}$$

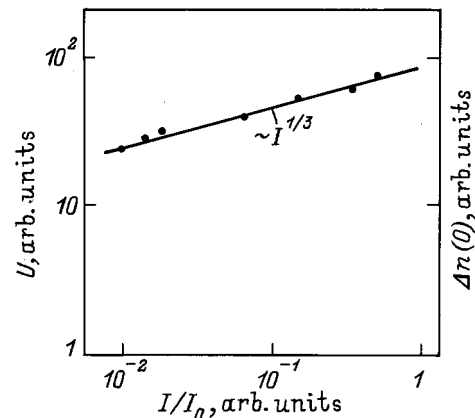
Здесь  $i$  — показатель степени (кратность) рекомбинационного процесса,  $A_i$  — соответствующие коэффициенты рекомбинации. В зависимости от соотношения коэффициентов  $A_i$  и величины концентрации  $\Delta n$  возможно преобладание того или иного процесса. При этом измерение зависимости  $r = r(\Delta n)$  позволяет однозначно определить кратность, а следовательно, и модель, которой удовлетворяет доминирующий рекомбинационный процесс. Кроме того, если преобладающий рекомбинационный процесс известен, то, измеряя в стационарных условиях зависимость скорости излучательного процесса  $r_{rad} = I_{rad}$  от скорости генерации, можно установить характер излучательного процесса. Ранее нами было показано [23], что в пористом кремнии, как и в монокристаллическом, в условиях сильного возбуждения преобладает межзонная оже-рекомбинация. Характерной ее особенностью является кубическая зависимость скорости рекомбинации  $r_A$  от концентрации  $\Delta n$ :

$$r_A = C_A (\Delta n)^3. \tag{3}$$

Здесь  $C_A \equiv A_3$ . В качестве иллюстрации этого на рис. 2 приведена эдс фотомагнитоэлектрического эффекта  $U$  тех же образцов пористого кремния в зависимости от интенсивности возбуждения, аналогичная полученной в работе [23]. В нашем эксперименте эдс определялась концентрацией неравновесных носителей заряда на возбуждаемой поверхности  $\Delta n(0)$ , так что

$$U \sim \Delta n(0). \tag{4}$$

Скорость генерации неравновесных носителей заряда  $g(x) \sim I(x)$ . Поэтому ход  $U(I)$  отражает зависимость концентрации неравновесных носителей заряда от скорости генерации. С учетом условия квазистационарности возбуждения, имевшего место при  $I > 10^{-2}I_0$ , наблюдаемая на рис. 2 зависимость  $\Delta n(0) \sim I^{1/3}$  соответствует кубичной зависимости скорости рекомбинации носителей заряда от концентрации. Она, как известно, реализуется



**Рис. 2.** Зависимость эдс фотомагнитоэлектрического эффекта  $U$  и концентрации неравновесных носителей заряда  $\Delta n(0)$  на возбуждаемой поверхности пористого кремния от интенсивности возбуждающего лазерного излучения.

в случае межзонной оже-рекомбинации. В той же работе нами показано, что в уравнении непрерывности, описывающем кинетику носителей заряда, диффузией можно пренебречь. Тогда в стационарных условиях скорость рекомбинации и скорость генерации равны между собой:  $r(\chi) = g(\chi)$ . Учитывая (3), имеем

$$\Delta n(\chi) = \left[ \frac{g(\chi)}{C_A} \right]^{1/3} \sim I^{1/3}. \quad (5)$$

В случае мономолекулярного излучательного процесса для излучения имеем

$$I_{\text{rad}} = r_{\text{rad}} = A_r \Delta n \sim I^{1/3}, \quad (6)$$

а для квантового выхода  $\beta$  из (1)–(3) следует

$$\beta = I_{\text{rad}}/r_A \sim I^{1/3}/I = I^{-2/3}. \quad (7)$$

В случае бимолекулярной излучательной рекомбинации, когда  $r_{\text{rad}} \sim \Delta n^2$ , имеем

$$I_{\text{rad}} = B_{\text{rad}}(\Delta n)^2 \sim I^{2/3}. \quad (8)$$

Здесь, как обычно,  $A_2 \equiv B_{\text{rad}}$ . Квантовый выход:

$$\beta \sim I^{2/3}/I \sim I^{-1/3}. \quad (9)$$

Сравнивая выражения (6)–(9) с полученной нами экспериментальной зависимостью (рис. 1), видно что экспериментальная зависимость свидетельствует о наблюдении бимолекулярного излучательного процесса на фоне преобладающей межзонной оже-рекомбинации. Таким процессом, на наш взгляд, может быть либо рекомбинация зона–зона, либо рекомбинация через экситонные состояния. Имея в виду непрямой характер переходов в кремнии между экстремумами зон проводимости и валентной и малую силу осциллятора для таких переходов [24], более вероятной представляется рекомбинация через состояния экситона, пространственно ограниченного в промежуточном слое наночастиц, предложенная Канемитсу в работе [12]. Мы не исключаем, однако, и более сложной схемы излучательных переходов. Заметим в связи с этим, что нами проведены интегральные по спектру измерения основного канала излучения. Наблюдаемый сдвиг положения спектра во времени после снятия возбуждения [6], сложная структура спектра при низких температурах [14], а также наблюдавшаяся нами кинетика излучения заставляют предположить возможное наличие и других, неосновных каналов излучения. По мере приближения интенсивности возбуждения к максимальной ( $I > 0.1I_0$ ), наряду с быстрой составляющей (40–60) нс мы наблюдали появление более медленной, (150–200) нс, составляющей релаксации. Отметим, что быстрая составляющая релаксации соответствует времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии, определяемому межзонной оже-рекомбинацией [22].

Таким образом, в результате измерения зависимости интенсивности излучения пористого кремния от интенсивности возбуждения установлено, что: а) основное

излучение пористого кремния представляет собой бимолекулярный рекомбинационный процесс, б) вероятнее всего, имеет место процесс рекомбинации через квантово-ограниченные экситонные состояния, хотя межзонные переходы также не исключаются, в) излучение наблюдается на фоне преобладающей межзонной оже-рекомбинации, г) квантовый выход излучения в спектральном диапазоне (1.2–0.6) мкм падает с ростом возбуждения. Быстрая составляющая релаксации соответствует времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии, определяемому оже-рекомбинацией [22].

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] V. Lehmann, U. Goselle. Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991).
- [3] D.J. Ljckwood, A. Wong, B. Bryskiewicz. Sol. St. Commun., **89**, 587 (1994).
- [4] M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, H.D. Fuchs. Phys. Rev. B, **47**, 4806 (1993).
- [5] S. Banerjee, K.L. Narasimhan, P. Ayyub, A.K. Srivastava, A. Sardesai. Sol. St. Commun., **84**, 691 (1992).
- [6] R. Laiho, A. Pavlov, O. Nori. Appl. Phys. Lett., **63**, 275 (1993).
- [7] A. Roy, A. Channani, D.D. Sarma, A.K. Sood. Appl. Phys. Lett., **61**, 1655 (1992).
- [8] H. Koyama, M. Araki, Y. Yamamoto, N. Koshida. Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 3606 (1991).
- [9] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P.A. Badoz. Appl. Phys. Lett., **62**, 1155 (1993).
- [10] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto. Phys. Rev. B, **48**, 2827 (1993).
- [11] S.M. Prokes. J. Appl. Phys., **73**, 407 (1993).
- [12] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, R. Shirashi, K. Takeda. Phys. Rev. B, **48**, 4883 (1993).
- [13] P. Deak, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, M.S. Brandt. Phys. Rev. Lett., **69**, 2531 (1992).
- [14] G.W'tHooft, Y.A.R. R. Kessener, G.L.J.A. Rikken, A.H.J. Venhuizen. Appl. Phys., Lett., **61** 2344 (1992).
- [15] S. Sinha, S. Banerjee, B.M. Arora. Phys. Rev. B, **49**, 5706 (1994).
- [16] L.R. Tessler, F. Alvarez, O. Teschke. Appl. Phys. Lett., **62**, 2381 (1993).
- [17] J.C. Vial, S. Billat, G. Fishman, F. Gaspard, R. He'riano, M. Ligeon, F. Made'ore, I. Michlcescu, F. Muller, R. Romenstein. Physica B, **185**, 593 (1993).
- [18] P. Maly', F. Troja'nek, A. Hospodkova', V. Kohlova', I. Pelant. Sol. St. Commun., **89**, 709 (1994).
- [19] J.P. Proot, C.Delerue, G. Allan. Appl. Phys. Lett., **61**, 1948 (1992).
- [20] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М. Физматгиз, 1963) с. 494.
- [21] L. Dapkus, D. Gulbinaite, V. Jasutis, D. Lešcinskis, I. Šimkjeene. Liet. Fiz. Žurnalas, **33**, 145 (1993).
- [22] Л.М. Блинов, Е.А. Боброва, В.С. Вавилов, Г.Н. Галкин. ФТТ, **9**, 3221, (1967).
- [23] Е. Шатковский, Я. Верцинский, И. Шмикене. Liet. Fiz. Žurnalas, **35**, 222 (1995).
- [24] Y.H. Xie, Hybertsen, William L. Wilson. Phys. Rev. B, **49**, 5386 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

## Photoluminescence in porous silicon under intense laser excitation

E. Shatkovskij, J. Vercinskij

Semiconductor Physics Institute,  
2600 Vilnius. Lithuania

**Abstract** The integrated photoluminescence of porous silicon was investigated under exciting the sample by the second harmonic ( $\lambda = 532$  nm) radiation of YAG:Nd<sup>3+</sup> laser. It was found, that under quasi-steady conditions the luminescence depends on excitation intensity by power law i.e.  $I_{\text{rad}} \sim I^{2/3}$ . With increasing excitation intensity the quantum efficiency  $\beta$  decreases as  $\sim I^{-1/3}$ . It was shown, that the main part of radiation of porous silicon is caused by a bimolecular recombination process.