

УДК 535.372

©1994

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов

Методом спектроскопии с временным разрешением исследована люминесценция диспергированного пористого кремния. Обнаружен общий сдвиг спектра в коротковолновую сторону. Наблюдалась новая полоса люминесценции 430 нм и существенное отличие кинетики остальных полос от кинетики свечения обычных образцов пористого кремния. Данные экспериментов интерпретируются в предположении, что исследуемый объект представляет собой диспергированные фрагменты квантоворазмерных кремниевых «проволок».

1. Исследование оптических свойств квантоворазмерных полупроводниковых объектов является на сегодня одним из наиболее актуальных направлений в оптике твердого тела. Особый интерес вызывает люминесцирующий пористый кремний — объект, в котором одномерные образования типа «квантовых проволок» удается получать с помощью весьма примитивных технологических процедур [1]. Однако достижение достаточного уровня понимания рекомбинационных процессов оказывается далеко не столь простым, так как наталкивается на целый ряд усложняющих аспектов. Одним из таких аспектов является невыясненный характер взаимодействия собственно-квантовых проволок и подложки исходного массивного кремния в рекомбинационных процессах.

В данной работе сообщается о наблюдении фотолюминесценции диспергированного пористого кремния. Основной идеей работы было исследование люминесценции предполагаемых квантоворазмерных объектов в отрыве от объемного материала. Это, как нам кажется, позволяет априори исключить из рассмотрения целый ряд процессов, например предполагаемую возможность возбуждения люминесценции через поглощение в массивной части кремниевого образца [2].

Эксперимент проводился в технике спектроскопии с временным разрешением. Описание методики можно найти в [3]. Поскольку в пористом кремнии, по-видимому, собственное излучательное время существенно зависит от температуры (теория [4], эксперимент [5]) и это является дополнительным усложняющим фактором, то все приводимые данные экспериментов относятся к температуре 300 К.

2. Исследовавшие нами образцы представляли собой кварцевые пластины — окна криостата, в котором исследовались обычные образцы пористого кремния. Окно в непосредственной близости от образца, через которое осуществлялись возбуждение и регистрация люминесценции (в 180-градусной геометрии), через несколько десятков ча-

сов работы приобретало способность светиться под ультрафиолетом. Кинетика свечения и регистрируемый интегрально по времени спектр свечения были близки к соответствующим для исходных образцов пористого кремния. Величина сигнала люминесценции в наиболее ярких (по образцу) областях свечения была порядка уровня сигнала от собственно образцов пористого кремния (при тех же условиях возбуждения и без нормирования на поглощенную мощность). Окна, способные люминесцировать, видимых отличий не имели. Исследования с помощью люминесцентного микроскопа не выявили источник свечения. Все применявшиеся попытки устранить источник люминесценции отмытием и т.п., за исключением перешлифовки поверхности, не уничтожали способность образцов светиться, а лишь уменьшали интенсивность свечения.

Исходя из этих фактов, мы предполагаем, что пористый кремний диспергировался в процессе возбуждения люминесценции импульсным лазером. Микрочастицы — фрагменты квантоворазмерных структур — оседали на расстоянии нескольких миллиметров на кварцевое окно, становившееся тем самым подложкой образцов диспергированного пористого кремния. Такое предположение основывается на ряде достаточно очевидных соображений.

Прежде всего пористый кремний не является твердым телом. На основании множества сообщений можно с уверенностью представлять его как природную конструкцию из свободных одномерных образований. При отрыве части такого образования отношение площади поверхности разрыва к массе фрагмента будет существенно меньше, чем в случае распыления обычного образца. Соответственно меньшие количества энергии требуются на отрыв фрагмента, что и означает легкость диспергирования.

Кроме того, вопреки первоначальной модели [1], эта конструкция скорее всего нерегулярна подобно кораллу [4] и содержит набор «проволок» различной толщины. Механические свойства одномерных образований должны в самых общих чертах быть подобны свойствам макроскопических тел — отрывы должны происходить в сужениях сечений. При заданной амплитуде воздействия отрыв вероятен в более тонких образованиях.

Все высказанное выше можно просуммировать: диспергированный кремний содержит фрагменты одномерных структур, оторванные от более толстых участков. При этом вероятно также, что функция распределения фрагментов по диаметрам смещена относительно исходного объемного материала в сторону меньших сечений. На этом предположении и основывается данная работа.

3. Свечение образцов диспергированного пористого кремния по сравнению со свечением макрообразцов имело более сложный характер, было структурировано по своим спектрально-кинетическим характеристикам (рис. 1,2). На начальных этапах свечения (в пределах 1,5–2 мкс) исследованные образцы люминесцировали одной сильно асимметричной полосой с максимумом около 430 нм. Начиная с 2,5–3 мкс в спектре начинала появляться полоса с максимумом около 550–560 нм, сохранявшаяся в спектре до предельных использованных в опыте задержках регистрации 0,5 мс. Наконец, вблизи задержки 50–100 мкс в спектре появлялась еще одна полоса с максимумом около 690 нм. Положение двух последних относительно более широ-

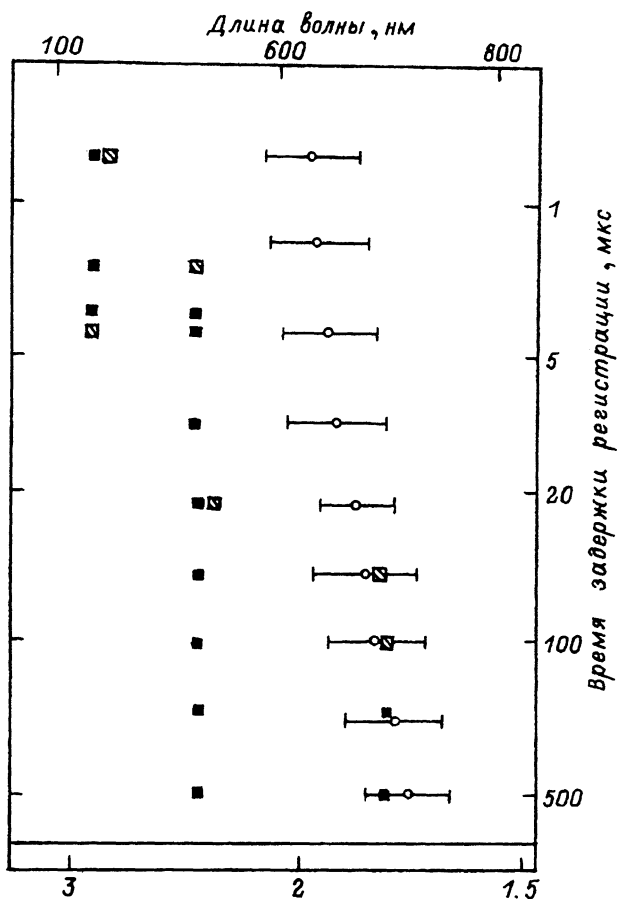


Рис. 1. Положение максимума полосы в спектре послесвечения диспергированного пористого кремния при комнатной температуре (темные квадраты). Заштрихованные квадраты использованы в тех случаях, когда сильное наложение полос делает невозможным надежное их разделение. Светлыми кругами показано положение полосы и ее полуширины в спектрах исходных образцов пористого кремния.

ких полос воспроизводилось с точностью до 10–20 нм. Однако можно утверждать, что полоса 550 нм, наблюдавшаяся в течение почти всего интервала задержек, не испытывает систематического сдвига максимума в длинноволновую сторону, как это наблюдается для известной полосы 690 нм в спектре обычных образцов пористого кремния.

Наиболее интересным спектральным эффектом представляется наблюдавшееся нами самосужение полосы 430 нм. Под самосужением в данном случае мы понимаем уменьшение ширины полосы в спектре после прекращения возбуждающего люминесценцию лазерного импульса без дополнительного внешнего воздействия. Представление о внешнем виде спектра в интервале задержек регистрации 0.7–4 мкс, где и наблюдается самосужение, дает рис. 2. На рис. 3 приведены значения ширины полосы 430 нм в зависимости от величины задержки регистрации. В связи с тем что обсуждаемая полоса резко асимметрична и частично перекрывается с длинноволновой стороны с полосой 550 нм, стандартный способ описания полосы полушириной ($FWHM$) мог быть не-

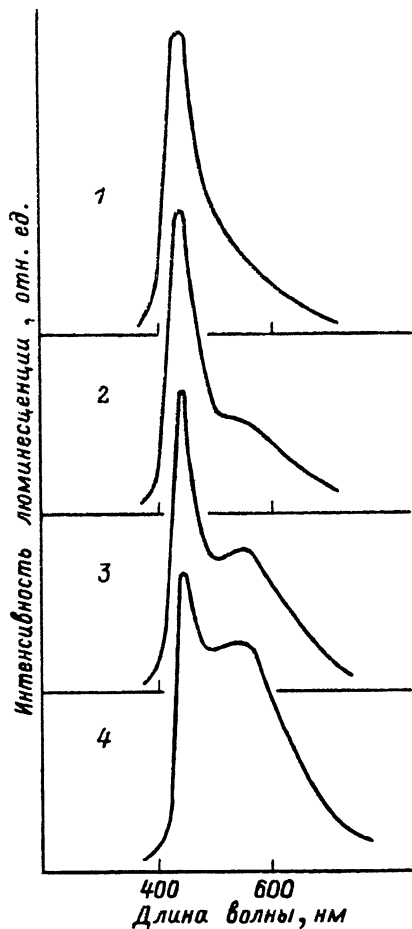


Рис. 2. Общий вид спектров люминесценции диспергированного пористого кремния при задержках регистрации.
 1 — 0.7, 2 — 1.5, 3 — 2, 4 — 2.5 мкс. Спектры нормированы на максимум интенсивности.

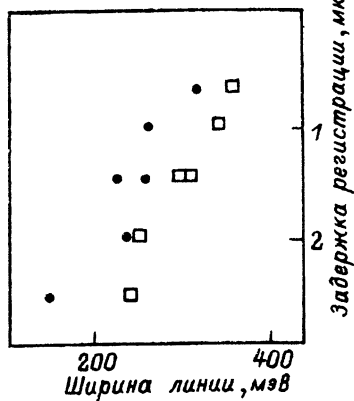


Рис. 3. Ширина полосы 430 нм в зависимости от задержки регистрации.
 Темные круги — по уровню 0.8 от максимума полосы, светлые квадраты — по уровню 0.7.

информативным или провоцировать ошибки за счет неоднозначности разделения полос. Поэтому в нашем случае для описания поведения ширины полосы мы пользовались измерениями на уровнях 0.7 и 0.8 от максимума. Оба применявшихся способа характеризовать ширину однозначно фиксируют примерно двукратное уменьшение ширины полосы на интервале задержек 0.7–2.5 мкс.

Были также проведены измерения степени рекомбинации для всех наблюдавшихся полос. Для полосы 430 нм в максимуме этот параметр оказался равным 1.3, для двух остальных — 0.8.

Поскольку и сужение полосы люминесценции, и суперлинейная зависимость от интенсивности накачки ассоциируются с возникновением стимулированного излучения, эта возможность была сразу проверена экспериментально. По измерениям время возгорания люминесценции в полосе 430 нм порядка долей микросекунды; в то же время наиболее отчетливо сужение полосы проявляется при регистрации люминесценции с задержкой 2–2.5 мкс. Таким образом, сужение не совпадает по времени с максимумом свечения. На основании этого гипотеза о возникновении стимулированного излучения далее в работе не рассматривается.

4. Достаточно очевидно, что отличия в характере свечения исследованных в данной работе образцов от известного свечения «объемного» пористого кремния связаны с тем, что при диспергировании изменился сам источник свечения. В п.2 нами было высказано предположение о природе этих изменений: в нашем случае источником свечения являются оборванные фрагменты квантовых проволок.

Прежде всего это простое предположение исключает из рассмотрения какие-либо иные поглощающие свет возбуждения объекты, кроме собственно самих фрагментов структур. Возможность эффективного поглощения света с энергиями порядка 3–3.3 эВ (используемого в наших экспериментах) именно в квантовых проволоках с поперечными размерами порядка 10 \AA прямо следует из результатов расчетов спектра поглощения в [6]. Другое важное следствие исходного предположения: у оторванных фрагментов может не быть перехода к областям с большим сечением. Возбуждение, рожденное в таких фрагментах, лишено возможности диффундировать по проволоке в сторону увеличения сечения, как по варизонной структуре, к областям с меньшим значением энергии размерного квантования. Таким образом, предположение о том, что на подложке диспергированы фрагменты одномерных структур, хорошо согласуется с появлением полос в коротковолновой части спектра по сравнению со спектрами обычных «объемных» образцов пористого кремния.

С меньшей определенностью можно пытаться расшифровать более конкретно природу отдельных полос. Полоса 690 нм, совпадающая с полосой люминесценции обычных образцов, интерпретирована еще в [1] как люминесценция экситона из квантоворазмерной проволоки. Однако многие особенности этой полосы указывают на то, что она может быть обусловлена и туннельной рекомбинацией носителей.

Полоса 550 нм, как и любое свечение, в соответствии с принятой моделью должна быть приписана рекомбинации экситонов в проволоках соответствующего сечения (согласно [6], поперечник около 14 \AA или 4 атома Si). Полоса с максимумом также около 550 нм наблюдалась для пористого кремния при близких условиях эксперимента в работе [7], а с максимумом около 530 нм — в работе [8]. Мы предполагаем, что совпадение положений полос определяется типичностью сечения квантоворазмерной проволоки и близостью энергий возбуждения в экспериментах различных авторов, которое селективирует при поглощении определенный набор исходно возбуждаемых осцилляторов. Отличие нашего случая — то, что сравнительно меньшая часть фрагментов связана с проволоками большего диаметра, — обеспечивает неэффективность миграционного ухода возбуждений из состояний, люминесцирующих в полосе 550 нм и тем самым относительно слабую интенсивность полосы 690 нм. В целом это является аргументом того, чтобы признать вторичность процесса возбуждения полосы 690 нм, что в свою очередь хорошо согласуется с микросекундными временами возгорания люминесценции в этой полосе, измеренными нами в [5].

Полоса 430 нм не известна нам по публикациям других авторов. В рамках общепринятой интерпретации ее необходимо приписать люминесценции еще более тонких квантовых проволок (в соответствии с [6] поперечник около 12 \AA или 3 атома Si). Однако на основании экспериментальных данных можно предположить еще одну возможность: эта

полоса может отвечать взаимодействующим электронно-дырочным парам (бипарам). На это указывают превышающая единицу степень рекомбинации для этой полосы и то, что ее удавалось наблюдать лишь при достаточно высоких, близких к порогу насыщения, интенсивностях возбуждения, порядка 10^{22} фотонов/см². (Мы избегаем здесь термина «бизкситон», поскольку природа возбуждений в квантовых поволоках до конца не выяснена).

В такой вариант интерпретации полосы 430 нм хорошо вписываются проявившиеся на опыте особенности этой полосы. Предполагаемая полоса бипар 430 нм обеспечивает основную интенсивность именно на начальном этапе послесвечения при больших интенсивностях накачки. Коротковолновое смещение ее по сравнению с полосой 530 нм указывает на то, что это полоса пар с отталкивающим взаимодействием. Резкий спад с коротковолновой стороны полосы 430 нм отражает невозможность сближения ближе критического при наличии сил отталкивания, а мощное длинноволновое крыло в начальные моменты свечения соответствует парам, удаленным на различные расстояния. То, что длинноволновое крыло простирается до положения полосы 550 нм, как раз согласуется с тем, что при бесконечном расстоянии между парами энергия фотона рекомбинации должна быть равной соответствующей энергии для одиночной пары. Понятно, что наблюдавшееся возгорание полосы 550 нм при затухании полосы пар 430 нм естественно вписывается в данный механизм.

Общая неопределенность в интерпретации полос приводит и к невозможности однозначной интерпретации наблюдавшегося самосужения полосы 430 нм. Подробный эффект — самосужение полосы люминесценции после прекращения воздействия — известен, он наблюдается в хорошо изученном случае туннельной рекомбинации носителей [9]. Между нашим случаем и туннельной рекомбинацией имеются аналогии — в обоих случаях рекомбинация проходит в системе случайно распределенных пар возбуждений (напомним, что степень рекомбинации в обсуждаемой полосе 430 нм — 1.3), но в [9] возбуждения — это разделенные носители, а в нашем случае — предположительно бипары. Однако, поскольку рекомбинация проходит в отдельной паре, скорость рекомбинации в данном приближении не коррелирует с наличием близкорасположенной пары и аналогия между рассматриваемым случаем и [9] остается чисто внешней.

Тем не менее на качественном уровне можно предположить механизм самосужения, согласующийся с выдвинутой ранее гипотезой о природе полосы 430 нм. Если исходное предположение, что эта полоса соответствует взаимодействующим парам, верно, то ширина этой полосы определяется функцией расстояний в системе пар. Максимум полосы будет наблюдаться для наиболее вероятного расстояния между парами. Отличие расстояния от среднего для конкретной бипары также должно иметь причину — какое-либо локальное возмущение в состояниях электрона или дырки для одной из пар. Но вне зависимости от природы этого возмущения оно может сказаться и на кинетике процессов. Здесь также невозможно сформулировать конкретный механизм: возможно, например, что неоднородность диаметра частично снимает запреты на рекомбинационные переходы; возможно, наоборот, то же возмущение ускоряет безызлучательную рекомбинацию возбужденных состояний. Важно, что независимо от конкретного взаимо-

действия за счет совершенно различных механизмов время жизни состояния, отклонившегося от среднего, может стать меньше, чем для невозмущенного. Как следствие, функция распределения в системе будет стягиваться в окрестности максимума вероятности. В нашем случае — в спектральном эксперименте — это наблюдалось нами как самосужение полосы 430 нм.

5. Люминесценция изолированных фрагментов кремниевых квантоворазмерных проволок изучалась впервые в данной работе. В связи с этим не было возможности опираться на развитые методы анализа таких фрагментов и использовались лишь предположительные представления о характере объекта. В то же время все модели, предложенные для объяснения наблюдавшихся эффектов, являются прямым следствием одной гипотезы о распылении фрагментов, которая представляется весьма реалистичной.

Представляется, что этому предположению нет альтернативы. Относительно природы свечения пористого кремния существует другая модель, предполагающая свечение силановых молекул [10]. Но если исходить из нее, то наблюдавшееся изменение спектра свечения должно означать, что под возбуждением молекулы не только десорбируются, но и претерпевают химические превращения. Таким образом, попытка отойти от модели диспергирования фрагментов приводит к необходимости принять существенно менее обоснованные предположения.

Интерпретация наблюдавшихся спектральных эффектов — существование определенных полос, их формы, характерной эволюции в процессе высвечивания — также была ориентирована на минимально возможное количество дополнительных предположений. Однако при интерпретации новых экспериментальных фактов для такой сложной системы, как пористый кремний, полностью избежать предположений, по-видимому, невозможно.

В любом случае исследование пористого кремния в диспергированном виде выводит спектральные исследования за рамки малоинформативного наблюдения одной широкой полосы, и это представляет новые возможности понять природу этого объекта.

Авторы благодарят Б.П.Захарченко за внимание к работе.

Список литературы

- [1] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. V. 57. N 10. P. 1046-1048.
- [2] Motohiro T., Kachi T., Miura F., Takeda Y., Hyodo S.A., Noda S. // Preprint. 1992.
- [3] Компан М.Е., Лайхо Р. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 365-369.
- [4] Cullis A.G., Cahman L.T. // Nature, 1991. V. 53. N 2. P. 335.
- [5] Компан М.Е., Шабанов И.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 10. С. 000-000.
- [6] Sanders G.D., Yia-Chung Chang. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 16. P. 9202-9213.
- [7] Андрианов А.В., Ковалев Д.И., Шуман В.В., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 5. С. 242-245.
- [8] Calcott P.D.J., Nash K.J., Canham L.T., Kane U.J., Brumhead D. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. L91-L98.
- [9] Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.A. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 1A. P. A202-A220.
- [10] Brandt M.S., Fuch H.D., Stutzmann M., Webber J., Cardona M. // Solid State Comm. 1992. V. 81. N 2. P. 307.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.