

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

© В.Ф.Агекян, А.А.Лебедев,* Ю.В.Рудь, Ю.А.Степанов

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 13 мая 1996 г.)

Методом химического травления получены образцы пористого кремния. В спектрах люминесценции, возбужденных импульсами азотного лазера, наблюдаются три полосы с различными временными характеристиками. Спектрально-кинетические свойства длинноволновой полосы 1.9 eV позволяют интерпретировать ее как излучение кремниевой наноструктуры.

Интерес к оптическим свойствам пористого кремния (ПК) в последнее время велик (см., например, [1-3]). ПК обладает яркой люминесценцией в видимой области даже при комнатной температуре [4-7], что является одной из причин внимания к этому специфическому состоянию самого распространенного вещества полупроводниковой электроники. Свойства ПК еще не получили однозначной интерпретации. Это, в частности, относится к механизмам излучательной рекомбинации, которые часто обсуждаются в связи со свойствами низкоразмерных структур. Несмотря на быстрое расширение исследований, технология получения ПК находится на лабораторном уровне, и во многих работах отмечается сильная зависимость оптических свойств образцов от метода приготовления, последующей обработки, условий и времени хранения [4,8-11].

В настоящей работе исследованы спектры фотолюминесценции ПК в видимом диапазоне при импульсном возбуждении. Образцы ПК были получены методом анодного травления монокристаллических кремниевых пластин в плавиковой кислоте при плотностях тока 5-80 mA·cm⁻² в течение 15-40 min. Удельное сопротивление исходного кремния составляло 10 Ω·cm, ориентация пластин была (111) или (100).

Поверхность пластин шлифовалась, в ряде случаев применялась полировка алмазной пастой с размером зерен около 1 μm. Установлено, что обработка поверхности и ориентация пластин не влияют заметно на процесс образования и свойства ПК. Толщина слоев ПК, полученных при различных режимах травления, составляла от 3 до 15 μm. Образцы ПК, люминесценция которых рассмотрена далее, хранились в течение нескольких месяцев в обычных атмосферных условиях.

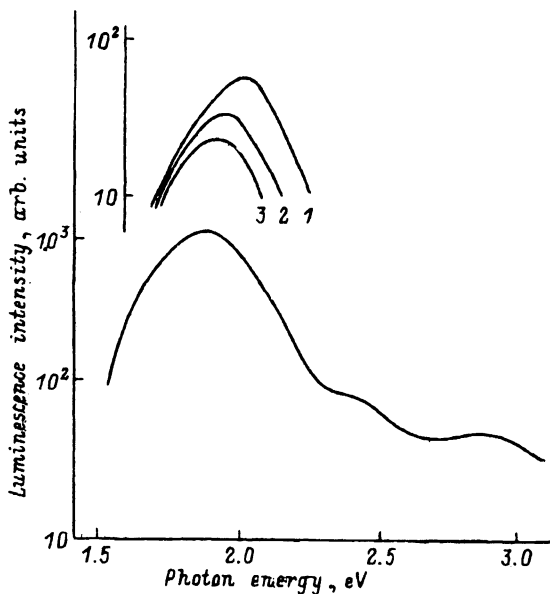


Рис. 1. Типичный спектр фотолюминесценции ПК при импульсном возбуждении, зарегистрированный в квазинепрерывном режиме.

На вставке показаны относительные интенсивности и сдвиг максимума полосы 1.9 eV при стробоскопической регистрации с временными задержками $t = 0$ (1), 20 (2) и 50 μs (3). $T = 80$ K.

Импульсное возбуждение производилось азотным лазером (энергия квантов 3.68 eV, длительность импульсов 5 ns, частота повторений 100 Hz). Спектры регистрировались с помощью стробоскопического интегратора Voxsar Averager 162. В наносекундном диапазоне длительность стоба составляла 2 ns, при исследованиях микросекундной кинетики постоянная времени системы была около 2 μs . Третий режим получения спектров является непрерывным; в этом случае спектр излучения при импульсном возбуждении регистрируется без селекции во времени системой, которая обычно применяется для регистрации спектров, возбуждаемых непрерывным лазером. В наших экспериментах диаметр лазерного пятна на поверхности ПК составлял 1 mm, это соответствует пиковому возбуждению около $100 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ при средней мощности лазера 5 mW.

В спектре излучения ПК при 80 K наблюдаются три полосы с максимумами около 1.9, 2.4 и 2.9 eV (рис. 1, 2), относительные интенсивности которых могут несколько меняться от образца к образцу. Отметим, что полученные нами спектры отличаются от приведенных в ряде работ [4, 7, 8]. Исследования в наносекундном диапазоне показали, что в коротковолновой области излучения ПК присутствует быстрая компонента с временем затухания порядка 10^{-8} s. В микросекундном масштабе экспоненциальные участки затухания длинноволновых полос 1.9 и 2.4 eV имеют при комнатной температуре характерные времена затухания $6 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ s соответственно, у полосы 2.9 eV долговременная компонента практически отсутствует. При больших временах задержки t у кривых затухания полос 1.9 и 2.4 eV существуют неэкспоненциальные хвосты. Максимальная интенсивность полосы 1.9 eV достигается через время t_0 около 10^{-6} s после максимума возбуждающего лазерного импульса, при охлаждении образца до 80 K t_0

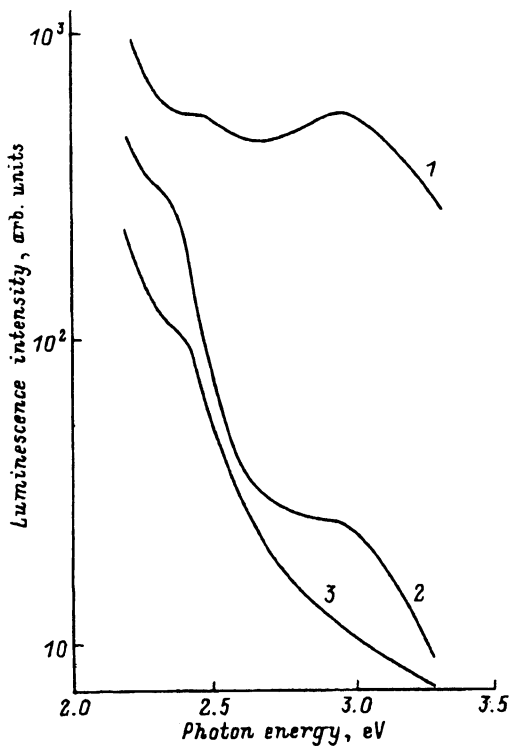


Рис. 2. Фотолюминесценция ПК с временным разрешением в коротковолновой области спектра с задержками $t = 0$ (1), 3 (2) и $20 \mu\text{s}$ (3). $T = 80 \text{ K}$.

возрастает. Медленное разгорание полосы приводит к тому, что при малых временах задержки t порядка $10^{-7} - 10^{-8} \text{ s}$ в спектре образцов преобладает коротковолновое излучение сложных веществ, образующихся в процессе травления.

Кинетика в контурах полос 2.4 и 2.9 eV заметно не меняется, так что с увеличением t максимумы полос не сдвигаются. Это свойство полос, как и их спектральное положение, дает основание приписать коротковолновые полосы дефектным состояниям в веществах, образующихся в процессе травления на поверхности кремния: двуокиси кремния, силосенах и их производных.

Рассмотрим подробнее свойства полосы 1.9 eV (рис. 1), обладающей временем затухания около $60 \mu\text{s}$ при $T = 300 \text{ K}$ и около $100 \mu\text{s}$ при 80 K . Ее отличительным свойством является постепенный длинноволновый сдвиг максимума на 0.1 eV при увеличении временной задержки от 0 до $30 \mu\text{s}$ (для $t = 30 \mu\text{s}$ положение максимума полосы 1.9 eV то же, что при непрерывном способе регистрации). Это дает основание интерпретировать полосу как излучение собственно ПК, моделью которого может быть система квантовых нитей или нанокристаллов со значительной размерной дисперсией, определяющей полуширину и форму полосы излучения. В такой системе на спектральную зависимость времени затухания в пределах контура полосы влияют как фундаментальные причины (например, квантово-размерное изменение силы осциллятора оптического перехода), так и свойства реальных структур (локализация на интерфейсах, релаксация на поверхности). Кроме того, суще-

ственным фактором может быть туннелирование носителей через интерфейсы на более низкие энергетические уровни нанокристаллов или нитей большего радиуса.

Кинетика по контуру полосы 1.9 eV качественно сходна с кинетикой, которая наблюдается в полосе излучения экситонов, локализованных на флуктуационных потенциалах в твердых растворах полупроводников (см., например, [11]) в другом временном масштабе при низких температурах. Характерным свойством локализованных экситонов в твердых растворах являются зависимость времени жизни от величины локализующего потенциала и туннелирование на уровни более глубоких флуктуаций с понижением энергии. В обоих случаях наблюдаются не только замедление кинетики по контуру полосы в сторону низких энергий, но и неэкспоненциальность на высокоэнергетическом крыле полосы и увеличение t_0 в сторону низких энергий.

При нагревании ПК от 80 до 300 К полоса 1.9 eV несколько усиливается при малых t в стробоскопическом режиме, что является следствием более медленного ее разгорания при низкой температуре, в то время как коротковолновые полосы ослабевают. При записи в непрерывном режиме, когда регистрируются все кванты излучения, полоса 1.9 eV при нагревании от 80 до 300 К ослабляется, но менее чем в 2 раза. Отметим, что температурная устойчивость люминесценции характерна для ковалентных квантовых структур со слабым электрон-фононным взаимодействием, в частности построенных на основе арсенида галлия [12], что поддерживает интерпретацию полосы как излучения собственно ПК.

Таким образом, в видимой области фотолюминесценции травленого кремния наблюдаются три полосы с сильно отличающимися временными свойствами. Кинетические свойства самой интенсивной полосы 1.9 eV дают основание интерпретировать ее как излучение системы взаимодействующих кремниевых наноэлементов, которую принято называть пористым кремнием.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Phys. Stat. Sol. (b)* **190**, 9 (1995).
- [2] P.M. Fauchet. *Phys. Stat. Sol. (b)* **190**, 53 (1995).
- [3] A. Kux, M. Ben Chorin. *Phys. Rev.* **B51**, 17535 (1995).
- [4] S.L. Zhang, F.M. Huang, K.S. Ho et al. *Phys. Rev.* **B51**, 11194 (1995).
- [5] А.А. Лебедев, А.Д. Ременько, Ю.В. Рудь, *ФТП* **27**, 11/12, 1846 (1993).
- [6] R. Laiho, A. Pavlov. *Phys. Rev.* **B51**, 14774 (1995).
- [7] S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, E.P. Petrov et al. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 85 (1993).
- [8] J.M. Rehm, G.L. McLendon, L. Tsybeskov, P.M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3669 (1995).
- [9] M. Rosenbauer, S. Finkbeiner, Bustarret et al. *Phys. Rev.* **B51** 10539 (1995).
- [10] E.V. Astrova, S.V. Belov, A.A. Lebedev et al. *Thin Solid Films* **255**, 196 (1995).
- [11] В.Ф. Агекян, Ю.В. Рудь, Р. Швабе. *ФТТ* **29**, 6, 1685 (1987).
- [12] C. Halin, J.P. Bergman, E. Jansen. *Semicond. Sci. Technol.* **10**, 841 (1995).