

Исследование процессов "усталостной" релаксации люминесценции пористого кремния методом время-разрешенной спектроскопии

© М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 9 декабря 1996 г.)

Впервые исследованы временные зависимости релаксации интенсивности люминесценции для различных разрешенных во времени компонент свечения пористого кремния. Обнаружена парадоксальная антибатная зависимость между макро- и микровременами релаксации свечения пористого кремния при импульсном фотовозбуждении: относительное увеличение скорости макрорелаксации для более медленных компонент свечения. Спектральные исследования показали, что различие скоростей "усталостной" релаксации максимально на длинноволновом крае полосы люминесценции. Предложена модель, позволяющая объяснить наблюдаемые эффекты исходя из предположения о дрейфе фотовозбуждений к центрам излучательной рекомбинации.

Нестабильность квантового выхода фотолюминесценции пористого кремния (ПК) отмечалась практически всеми исследователями этого материала (см., например, [1,2]). Это расценивалось как отрицательный фактор, сдерживающий использование ПК в качестве нового оптоэлектронного материала. Общие причины этого явления казались очевидными: при получении ПК возникает большое количество адсорбированного вещества, и существуют условия для последующего газообмена; в соответствии с этим причину нестабильности видели в продолжающихся химических изменениях в материале (например, [3]). Конкретной модели этого явления создано не было; по аналогии с самопроизвольным уменьшением эффективности люминесценции в гидрогенизированном аморфном кремнии для ПК также стали использовать термин "усталость люминесценции" [4]. Однако в ряде последующих работ было показано, что изменение люминесцентных характеристик ПК со временем при постоянном возбуждении не сводится к тому, что можно было бы именовать "усталостью". В работах [5–7] наблюдались различные типы релаксационных зависимостей интенсивности люминесценции от времени, в том числе возрастающие и немонотонные. В [8,9] опубликованы наблюдения спектрального сдвига полосы люминесценции ПК в процессе "усталости", причем в последней работе наблюдавшаяся величина спектрального сдвига составила 50 nm, что уже сравнимо с шириной полосы люминесценции ПК. Таким образом, в ПК наблюдается сложный комплекс релаксационных процессов, исследование которого необходимо для последующего улучшения этого материала и, что не менее важно, заставляет анализировать основополагающие представления о природе люминесценции ПК.

1. Исследовавшиеся образцы и техника эксперимента

В данной работе исследуются релаксационные процессы для различных по скорости высвечивания компонент люминесценции ПК. Исследования релаксационных про-

цессов в режиме регистрации с временным разрешением ранее не проводились, подобный подход является новым. В экспериментах регистрировалась медленная (порядка минут) эволюция интенсивности свечения ПК, регистрируемого с фиксированной задержкой относительно импульса возбуждения. Поскольку при этом в работе исследуется связь двух близких по природе параметров, необходимо оговорить применяемую терминологию.

Процессы "усталости" представляют собой релаксацию в макроскопическом масштабе времени — в диапазоне секунд и минут, доступном для непосредственного восприятия; далее время в этом масштабе будет обозначаться как t . Подобные релаксационные процессы являются результатом длительного действия света. Техника регистрации с временным разрешением позволяет получить информацию о релаксационных процессах, протекающих со значительно меньшими характерными временами (микросекунды), т.е. наблюдать изменение заселенности состояний после импульса возбуждения. Для обозначения времени в этом масштабе в настоящей работе будет использоваться другое обозначение — T .

Чтобы подчеркнуть различие, будем применять в отношении процессов в масштабе T термин "микрокинетика", а для "усталостной" релаксации в масштабе t — "макрокинетика". Тем самым предмет данной работы может быть сформулирован как исследование корреляции макро- и микрокинетики изменений характеристик люминесценции во времени.

Исследования проводились на образцах ПК, выращенных с помощью различных технологий: по известной технике анодного травления [1] и методом радиационно-индуцированного травления [10]. Результаты оказались подобными для всех типов исследовавшихся образцов.

Техника регистрации люминесценции была аналогична той, которая использовалась в других наших работах (например, [9,11]). Для возбуждения люминесценции использовался импульсный азотный лазер с длиной волны излучения 337 nm, длительностью импульса 6 ns, мощностью в импульсе 1 kW и с частотой повторения 100–1000 Hz.

2. Результаты экспериментов

Основным фактом, обнаруженным в данной работе, было явное различие скоростей усталостной релаксации для различных по времени высвечивания компонент свечения ПК. Типичные первичные экспериментальные зависимости приведены на рис. 1.

Из этого рисунка видно, что скорости макрорелаксации заметно отличаются: кривые "усталости" для быстрых компонент в обоих семействах лежат выше, чем соответствующие кривые для медленных компонент люминесценции. Это означает, что быстрые компоненты люминесценции менее чувствительны к процессам "усталости", чем медленные, т.е. компонентам с малым временем T (микро) соответствуют большие значения

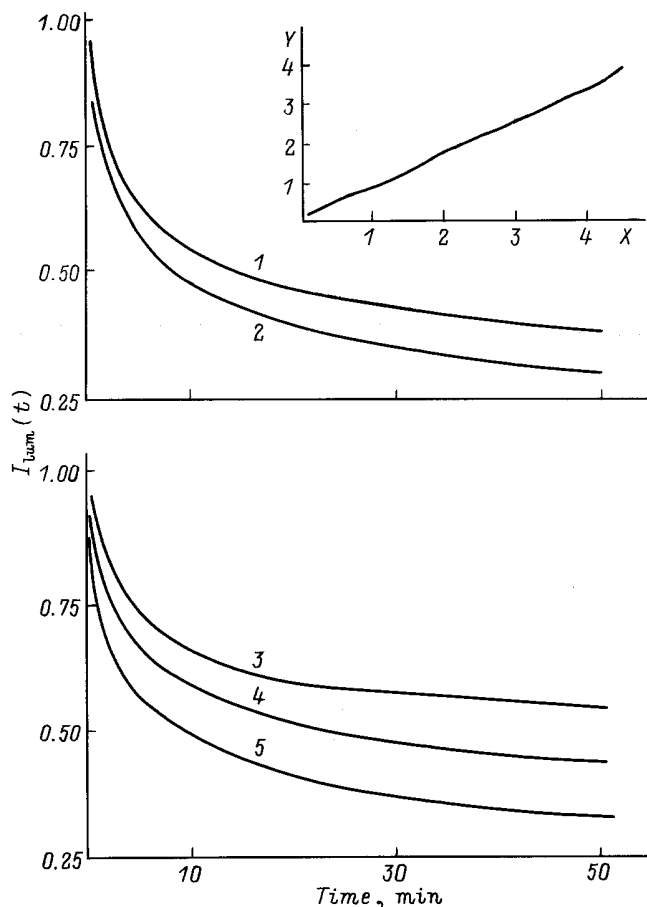


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции от времени экспозиции образца при постоянном (квазистационарном) возбуждении светом азотного лазера ($\lambda = 337 \text{ nm}$). Кривые в максимуме нормированы на единицу. Регистрация на длине волны 550 (1, 2) и 600 nm (3–5) с задержкой 0.5 (1, 3), 300 (2, 5) и 10 μs (4). Данные для комнатной температуры. На врезке для примера приведена экспериментально зарегистрированная зависимость интенсивности люминесценции образца ПК от времени для компоненты с длиной волны 650 nm и задержкой регистрации 10 μs , перестроенная в масштабе $Y = \ln \left\{ \ln \left[\frac{1/I(\infty) - 1/I(t)}{1/I(\infty) - 1/I(0)} \right] \right\}$ от $X = \ln(t)$, для выявления зависимости типа (1).

t (макро), и наоборот. Подчеркнем, что обнаруженный эффект достаточно сильный и ясно различим без математической обработки первичных данных. Из графиков также следует, что наблюдающееся ускорение процесса макрорелаксации для медленных компонент наиболее существенно проявляется на длинноволновом крае полосы люминесценции.

Полученные зависимости выглядят несколько парадоксально: скорости макро- и микро-релаксаций изменяются антибатным образом для различных компонент свечения. Более того, тот факт, что на длинноволновом крае ускорение релаксации более заметно, также несколько противоречит привычным представлениям о свечении ПК, где всегда наблюдается замедление кинетики для длинноволновых компонент полосы люминесценции. Важно также, что сходное поведение наблюдалось практически для всех типов образцов. Это свидетельствует о том, что антибатная корреляция макро- и микрокинетики отражает некие общие явления, характерные для ПК и поэтому выяснение природы этого эффекта может быть очень существенным для понимания природы фотолюминесценции исследуемого материала.

Прежде чем пытаться строить модель, объясняющую наблюдаемые эффекты, необходимо проанализировать экспериментальные данные с тем, чтобы более четко сформулировать вопросы, требующие объяснения. Формальная теория, описывающая временную зависимость процесса макрорелаксации, построена в [4]. Предложенный в [4] способ описания предполагает, что наблюдаемые кривые уменьшения интенсивности люминесценции со временем описываются так называемой "растянутой экспонентой" или кривой вида

$$I(t)/I_0 = \exp[(-t/\tau)^\beta], \quad (1)$$

содержащей два параметра: τ — характерное время усталостной релаксации и $\beta < 1$ — показатель степенной зависимости. Согласно модели [4], появление множителя β , отличного от единицы, обусловлено существованием непрерывного распределения энергетических уровней безызлучательных центров из-за частичного разупорядочения в материале. Величина (τ), согласно [4], характеризует скорость увеличения числа безызлучательных центров, т.е. обобщенно характеризует интенсивность процесса безызлучательной релаксации.

Необходимо отметить, что с точностью до общего разброса данных кривые, полученные в наших экспериментах, вполне удовлетворительно описывались предложенной выше функцией (см. врезку на рис. 1). Поэтому, несмотря на формальный характер рассмотрения в [4], отмеченный самими авторами работы, мы будем использовать предложенный ими формализм для анализа наших данных.

На рис. 2 представлены параметры релаксационных кривых для различных спектральных компонент полосы люминесценции ПК. Светлыми кружками на этом рисунке показано эффективное время τ для различных спектральных компонент в среднем для диапазона задержек регистрации $0.5 < T_d < 100 \mu\text{s}$. Величина τ

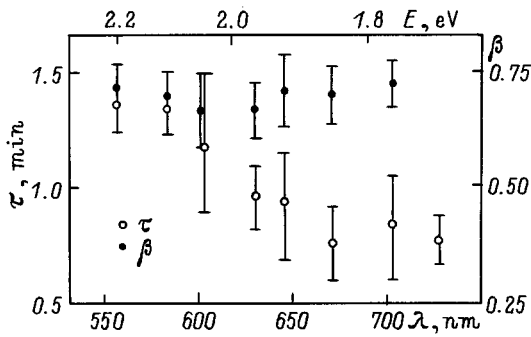


Рис. 2. Величины параметров τ и β для различных спектральных компонент полосы люминесценции ПК.

определялась аппроксимацией экспериментальных данных зависимостью, описываемой формулой (1). Темные кружки отражают спектральную зависимость показателя неэкспоненциальности β . Величина β рассчитывалась аналогично. Несмотря на значительный разброс точек, из приведенных данных ясно видно, что показатель β не имеет тенденции к изменению, в то время как τ уменьшается с увеличением длины волны компоненты, на которой проводятся измерения. Это указывает на то, что визуально наблюдаемое различие релаксационных кривых связано не с поведением параметра β , а с поведением эффективного времени τ , т.е. с изменением вероятности безызлучательной рекомбинации.

Рис. 3 также представляет результат обработки первичных экспериментальных кривых уменьшения интенсивности люминесценции. Здесь по вертикали отложена величина $(\tau_{10} - \tau_{300})$, где τ_{10} и τ_{300} представляют собой

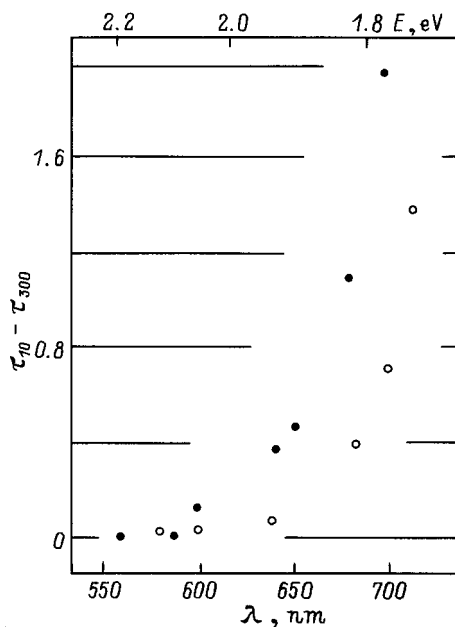


Рис. 3. Спектральная зависимость разности характерных времен усталостной релаксации, определенных для быстрых и медленных компонент люминесценции ПК. Две серии экспериментов.

характеристики скорости макрорелаксации для компонент люминесценции, регистрируемых с аппаратной задержкой 10 и 300 μ s соответственно. Величины τ здесь рассчитаны для начальных участков кривых спадения интенсивности, у которых отношение сигнал/шум выше, чем для кривой в среднем.

Из представленных таким образом данных видно, что макрорелаксация действительно ускоряется для медленного компонента свечения ПК и этот эффект наиболее существенно выражен на длинноволновом крае полосы. Из данных на рис. 2 следует также, что обнаруженный эффект не связан с изменением характера распределения энергетических уровней центров в материале, а, скорее всего, обусловлен изменением вероятности безызлучательной рекомбинации.

3. Модель

Рассмотрим модель, позволяющую объяснить основной набор экспериментальных фактов. Поскольку сами факты являются качественно новыми, мы ставим своей целью объяснение качественного хода зависимостей. Подчеркнем, что ни природа люминесценции ПК, ни механизмы, приводящие к эффекту "усталости", до сих пор не выяснены.

Существование "усталости" или любого другого вида релаксационной зависимости характеристик люминесценции при постоянных (в том числе квазистационарных) условиях возбуждения означает, что действие света приводит не только к возбуждению люминесцентного отклика, но и к некоторому накапливающемуся фактору, который влияет на люминесценцию. Из наших данных не следует, что это за фактор. По совокупности имеющихся в литературе данных наиболее вероятным представляется, что на микроуровне причиной усталости является рождение под действием света безызлучательных P_b -центров [12,13]. Тем не менее наблюдаемые особенности релаксационных процессов таким предположением все равно не объясняются.

Предположение о накоплении центров безызлучательной рекомбинации (независимо от их природы) позволяет исключить возможность того, что определяющий усталость процесс происходит на той стадии, когда носители уже локализованы: локализованные носители не могут реагировать на существующие где-то в материале центры; для того чтобы с ними взаимодействовать, они должны подойти достаточно близко к этим центрам. Исходя из этих предположений, сформулируем модель, которая объяснит наблюдаемые эффекты.

Будем считать, что возбуждения достаточно медленно дрейфуют к месту рекомбинации. Это представляется вероятным по следующим соображениям: поскольку энергия кванта возбуждения люминесценции достаточно велика, поглощаемый квант рождает электронно-дырочную пару с достаточно большими импульсами частиц. Мы будем предполагать, что поглощение происходит в нити ПК; иначе, если бы поглощение происходило в объемном

материале, электронно-дырочная пара не смогла бы вернуться в нить с ее увеличенным по сравнению с объемным материалом значением ширины запрещенной зоны E_g , и результат ее рекомбинации не регистрировался бы как характерная для ПК люминесценция в видимой области. В силу закона сохранения количества движения импульсы рожденных в нити светом носителей могут быть направлены только в противоположные стороны. Тем самым электрон и дырка должны разделиться на начальном этапе процесса рождения — рекомбинации. Далее, согласно модели, разделенные носители должны термализоваться и после этого быть локализованы.

Последнее предположение основывается на низкой электропроводности ПК (порядка $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [14]) и на понимании того, что адсорбированные молекулы и дефекты поверхности неизбежно создадут случайный потенциал, который в тонкой нити будет распространяться на весь ее объем. Наличие случайного потенциала существенно для модели: горячие носители с энергией больше амплитуды случайного потенциала должны разделяться, но обратное движение термализованных носителей до встречи и рекомбинации будет иметь характер дрейфа в случайном потенциале и должно происходить существенно медленнее.

Для того чтобы произошел акт рекомбинации, возбужденные электрон и дырка должны сблизиться. Вероятность рекомбинации возбуждения по безызлучательному каналу w_{nr} будет пропорциональна числу безызлучательных центров N_{nr} в объеме, по которому проходил дрейф носителя (возбуждения)

$$w_{nr} \sim N_{nr}. \quad (2)$$

Число центров N_{nr} легко выражается через концентрацию безызлучательных центров $n_{nr}(t)$, являющуюся, вследствие эффекта "усталости" функцией времени, сечение захвата S и длину пути носителя до рекомбинации L

$$N_{nr} = n_{nr}(t)SL. \quad (3)$$

Подставим (3) в (2) и заменим L на произведение средней скорости дрейфа V на время дрейфа. Будем также считать, что именно время дрейфа определяет время, прошедшее от возбуждения до акта излучательной рекомбинации. Тогда, поскольку по условиям эксперимента регистрируются только акты рекомбинации в аппаратно заданный момент времени T_d , получаем для вероятности безызлучательной рекомбинации до момента T_d выражение

$$w_{nr} \sim n_{nr}(t)SVT_d. \quad (4)$$

Полученная формула (4) объясняет, почему медленные компоненты свечения оказываются более чувствительными к процессу "усталости": это обусловлено тем, что величина w_{nr} оказывается пропорциональной времени задержки T_d .

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Часть величин в (4) (концентрация n_{nr} и сечение захвата S) характеризуют состояние материала, и их можно считать

независимыми от остальных величин, входящих в правую часть (4). Влияние этих величин на вероятность безызлучательной рекомбинации одинаково для всех рекомбинирующих пар. Время дрейфа является характеристикой движения частиц и может быть различным для различных электронно-дырочных пар. Но в нашем случае нет необходимости рассчитывать время движения пары носителей до момента встречи: по условиям эксперимента с временным разрешением это время задается аппаратно, так как регистрируется компонента свечения с определенной временной задержкой (как указывалось, при этом приходится подразумевать, что основное время задержки высвечивания обусловлено именно миграционными процессами с возбужденными носителями; имеющиеся представления о процессах в ПК согласуются с таким предположением). Поэтому увеличение аппаратно задаваемого времени T_d приводит к регистрации тех компонент люминесценции, для которых увеличение w_{nr} больше. На эксперименте это и проявляется как более быстрая релаксация интенсивности медленных компонент.

Спектральные особенности эффекта также в общем следуют из (4): электронно-дырочные пары изначально рождаются светом с одной и той же энергией, в то время как люминесценция распределена в широком интервале длин волн. Длина волны излучения при рекомбинации пары связана с тем, насколько глубоко по энергии лежат уровни, с которых происходит акт излучательной рекомбинации: чем больше длина волны света люминесценции, тем больше количество энергии, потерянное электронно-дырочной парой до рекомбинации. С другой стороны, поскольку дрейф (в среднем) происходит по направлению уменьшения E_g , уменьшение энергии электронно-дырочной пары неизбежно должно приводить к увеличению средней скорости движения при дрейфе.

Для случая заданного времени T_d , как это имеет место в данной работе, можно показать для нескольких предельных случаев, что средняя скорость дрейфа пропорциональна корню квадратному из величины энергии, теряемой при дрейфе

$$V \sim (E_0 - E_{lum})^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь E_0 — энергия электронно-дырочной пары в начале дрейфового движения, E_{lum} — энергия фотона люминесценции. Используем это соотношение для дальнейших оценок.

Согласно (4), увеличение скорости дрейфа при фиксированном T_d увеличивает путь, проходимый носителями до рекомбинации. Следовательно, вероятность встречи с безызлучательным центром максимальна для электронно-дырочных пар, рекомбинирующих с большими задержками и на длинноволновом крае спектра. Объединяя формулы (3)–(5), получаем выражение для уменьшения интенсивности люминесценции в результате эффекта "усталости"

$$[I(0) - I(t)] \sim w_{nr} \sim n_{nr}(t)ST_d(E_0 - E_{lum})^{1/2}. \quad (6)$$

Из полученной формулы видно, что причиной "усталости" — изменения во времени интенсивности люминесценции — является изменение со временем концентрации n_{nr} центров. Обнаруженные же в данной работе особенности кинетического поведения связаны с неоднородным уширением полосы люминесценции. Одна и та же концентрация безызлучательных центров приводит к различной вероятности безызлучательной рекомбинации для различных компонент полосы. Для медленных компонент (с большими T_d) и длинноволновых компонент (с большей разностью $E_0 - E_{lum}$) правая часть (6) растет быстрее при заданном увеличении $n_{nr}(t)$. При этом оба фактора (временное и спектральное положение компоненты) действуют мультипликативно, взаимно усиливая друг друга.

Таким образом, для построения модели нам потребовалось предположить, что при наших условиях возбуждения дрейфуют к месту рекомбинации. Конкретных данных, исключающих возможность того, что это диффундируют возбуждения экситонного типа, нет, однако некоторые факты (такие как значительная энергия кванта возбуждения и обсуждаемое далее отсутствие температурной зависимости в эффекте усталости) более соответствуют модели с разделенными электронами и дырками. Напомним, что в [7] для объяснения результатов экспериментов с возбуждением светом с энергией фотона 2 eV были сделаны аналогичные выводы на основании совершенно иных экспериментальных данных.

Подобные взгляды на природу кинетики свечения ПК не распространены, однако согласие результатов данной работы и работы [7] позволяет высказывать их уже с достаточной уверенностью.

Сделанные предположения позволили построить модель, объясняющую парадоксальную на первый взгляд корреляцию микро- и макрокинетики релаксации характеристик люминесценции ПК. Особенности макрокинетики полосы люминесценции оказываются связанными с различной чувствительностью компонент полосы к наличию в материале центров безызлучательной рекомбинации.

Необходимо также отметить, что предложенная модель в неявном виде содержит одно недостаточно обоснованное положение. Тезис о медленной миграции носителей в случайном потенциальном рельефе до встречи и рекомбинации неявно предполагает, что миграция температурно активируема. Однако в [4] и в нашей работе [9] специально отмечено, что кривые усталостной релаксации практически не изменяются при охлаждении образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота.

Тем не менее мы не считаем, что имеется прямое противоречие модели с экспериментом. Пористый кремний — широкозонный материал, в котором исходно отсутствуют свободные носители. Длина дебаевского экранирования при этом должна быть достаточно велика, так что пространственное разделение носителей может оказаться меньше длины Дебая, и кулоновское взаимодействие электрона и дырки останется незаэкранированным. При этом, сближаясь, электрон и дырка при каждом

скачке будут опускаться в кулоновском потенциале, и их кинетическая энергия может подпитываться из этого канала, что будет проявляться как отсутствие зависимости скорости усталостной релаксации от температуры. Поскольку разница между энергией кванта возбуждения и конечной энергией кванта люминесценции составляет величину порядка 1 eV, что много больше кинетической энергии при комнатной температуре, такая особенность в принципе возможна при определенных соотношениях между релаксационными временами.

В заключение необходимо отметить, что для такого сложного материала, как ПК, остается достаточно много вопросов о природе люминесценции и трудно построить законченную модель. В соответствии с этим в данной работе не делалось попытки достичь количественного согласия предлагаемой модели и данных, полученных в эксперименте. Авторы считают, что успешное объяснение совокупности новых экспериментальных фактов на основе некоторой модели наиболее существенно для установления корректных представлений о природе люминесценции в ПК, и именно это является главным результатом данной работы.

Авторы пользуются случаем поблагодарить Б.П. Захарченко за постоянное внимание к работе.

Работа выполнена в рамках программы "Оптика. Лазерная физика".

Список литературы

- [1] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Lerg, C. Pickering, J.M. Keen. *J. Appl. Phys.* **70**, 422 (1991).
- [2] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona. *Solid State Commun.* **81**, 4, 307 (1992).
- [3] R.T. Collins, M.A. Tishler, I.H. Statius. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 14, 1649 (1992).
- [4] Y.F. Chen, S.F. Huang, W.S. Chen. *Phys. Rev.* **B45**, 23, 12748 (1991).
- [5] P.D. Stevens, H. Glosser. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 6, 803 (1993).
- [6] S. Shih, K.H. Jung, J. Yan, D.L. Kwong, M. Kobar, J.M. White, T. George, S. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 24, 3306 (1993).
- [7] М.Е. Компан, И.И. Новак, И.Ю. Шабанов. *ФТТ* **37**, 2, 359 (1995).
- [8] К.С. Журавлев, Н.П. Степина, Т.С. Шамирзаев, Э.Ю. Бучин, Н.Е. Мокроусов. *ФТП* **28**, 3, 482 (1994).
- [9] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов, В.И. Беклемышин, В.М. Гонтарь, И.И. Махонин. *ФТП* **30**, 6, 1095 (1996).
- [10] В.И. Беклемышин, В.М. Гонтарь, В.В. Левенец, И.И. Махонин. *С.В. Тихомиров. Электрон. пром-ть*, 2, 36 (1994).
- [11] М.Е. Компан, В.Е. Харциев, И.Ю. Шабанов, А.Н. Парбуков. *ФТТ* в печати.
- [12] H.J. von Bardeleben, M. Camarro, A. Grosman, V. Morazzani, C. Ortega, J. Siejka, S. Rigo. *J. Lumin.* **57**, 1, 39 (1993).
- [13] F.C. Rong, J.F. Harvey, E.H. Pointdexter, G.J. Gerardi. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 7, 920 (1993).
- [14] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. *ФТП* **28**, 3, 493 (1994).