

Релаксационные спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного химическим травлением лазерно-модифицированного кремния

© Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

(Получена 5 октября 1995 г. Принята к печати 1 февраля 1996 г.)

Исследованы особенности время-разрешенных спектров фотолюминесценции пористого кремния, сформированного химическим травлением монокристаллического кремния, подвергнутого модификации лазерным излучением. На амплитудных спектрах кроме полосы с максимумом на длине волны $\lambda_{\max} \simeq 530$ нм обнаружена полоса с $\lambda_{\max} \simeq 420$ нм вдвое большей интенсивности. Кривые релаксации характеризуются двумя группами времен: $\tau_1 < 2 \cdot 10^{-8}$ с и $2 \cdot 10^{-8} < \tau_2 < 2 \cdot 10^{-4}$ с в спектральных диапазонах $420 \div 700$ и $500 \div 850$ нм соответственно. С ростом плотности энергии лазерного облучения от ~ 10 до ~ 40 Дж \cdot см $^{-2}$ увеличиваются интенсивность фотолюминесценции и вклад быстрой компоненты. Отличия в спектрах фотолюминесценции по сравнению со спектрами слоев пористого кремния, полученных электрохимическим травлением, связаны со сдвигом распределения размеров нанокристаллитов в сторону меньших размеров, с увеличением поверхности раздела фаз Si/SiO $_x$. Результаты могут быть объяснены в рамках квантово-размерной модели, при этом не исключается вклад локальных центров на границе фаз Si/SiO $_x$. Медленная компонента релаксации аппроксимируется "растянутой" экспонентой. Предполагается, что медленная компонента контролируется темпом ухода фотоносителей из квантово-размерных нанокристаллитов путем туннелирования через барьеры Si/SiO $_x$.

Введение

Интерес к слоям пористого кремния (ПК) связан с наблюдаемой в них фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра [1] и уже первыми успешными попытками создания на их основе электролюминесцентных источников излучения. Предпринятые многими авторами комплексные исследования все еще не позволяют считать природу ФЛ ПК окончательно установленной, тем не менее многие результаты свидетельствуют в пользу квантово-размерной модели [2–7].

Традиционно слои ПК получают электрохимическим и химическим (окрашивающим) травлением. Представляет интерес поиск новых способов направленного формирования слоев ПК заданной топологии с помощью лазерного воздействия.

Лазерное облучение пористых слоев Si в большинстве работ до сих пор использовалось для стимуляции химического травления монокристаллов Si в процессе порообразования, а также для наблюдения эффекта светоиндуцированной деградации ФЛ [8–10]. В то же время известно, что интенсивность химических процессов травления существенно зависит от степени дефектности и типа исходной структуры. В нашей предыдущей работе [11] было предложено использовать лазерное облучение перед окрашивающим травлением для формирования слоев ПК с нанокристаллической структурой заданного рисунка. В основу была положена идея увеличения эффективности травления участков слоев кремния с высокой степе-

нью разупорядоченности кристаллической решетки, обусловленной повышенной концентрацией дефектов.

В данной работе мы продолжили исследования время-разрешенных спектров ФЛ слоев ПК, полученных с помощью лазерной модификации Si, с целью анализа, сопоставления их со спектрами ФЛ ПК, полученного по другим технологиям, и поиска новых аргументов в пользу той или иной модели.

Методика и результаты эксперимента

Монокристаллы *p*-Si с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом \cdot см обрабатывались импульсами YAG-лазера, работающего в режиме свободной генерации (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, энергия в импульсе $E_i = 0.3$ Дж, длительность импульса $t_i = 2 \cdot 10^{-4}$ с). Луч лазера фокусировался оптическим блоком СОК-1 и перемещался по поверхности кремниевой пластины, обеспечивая заданные плотность мощности и степень перекрытия поверхности лазерным пятном. Затем образцы обрабатывались в окрашивающем травителе состава HF : HNO $_3$: H $_2$ O = 1 : 3 : 5 в течение 3 ÷ 10 мин при комнатной температуре. Релаксационные спектры ФЛ измерялись при возбуждении импульсным азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 0.34$ мкм, $t_i = 7 \cdot 10^{-9}$ с, $E_i = 2 \cdot 10^{-5}$ Дж) на установке, собранной на основе спектрометра ДФС-12, с помощью охлаждаемого импульсного фотоумножителя ФЭУ-83 (спектральный диапазон $\lambda = 0.3 \div 1.2$ мкм). Установка обеспечивала регистрацию амплитудных (в режиме детектирования пиковых значений) и интегральных

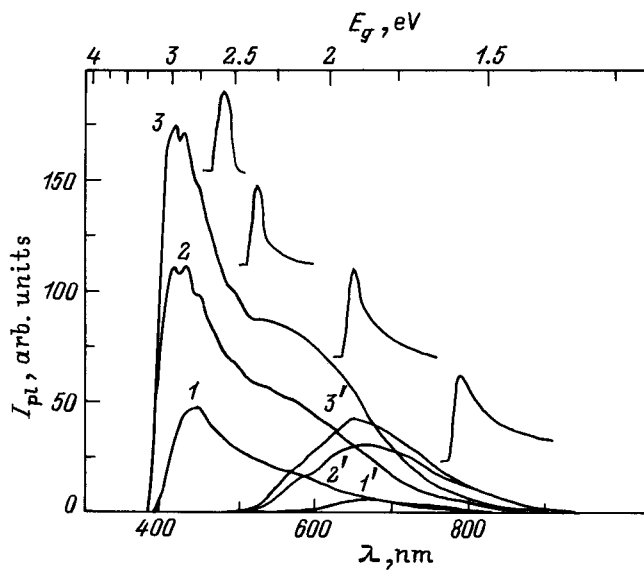


Рис. 1. Спектры ФЛ слоев ПК, полученных с помощью лазерной модификации. (1–3) — амплитудные, (1'–3') — интегральные во времени спектры ФЛ. Плотность энергии при лазерной обработке W , Дж · см⁻²: 1, 1' — 11.5; 2, 2' — 20.0; 3, 3' — 33.5. Верхний ряд кривых — спад ФЛ для различных длин волн.

во времени значений интенсивности ФЛ (I_{PL}), стробирование релаксационных спектров в режиме счета фотонов с временным разрешением 10^{-8} с, накопление и обработку информации на ЭВМ.

На рис. 1 приведены спектры пикового значения интенсивности ФЛ (кривые 1–3) и ее интегральной во времени величины (кривые 1'–3') при различных плотностях энергии излучения YAG-лазера (W). Видно, что с ростом W возрастает интенсивность спектров пикового значения ФЛ с максимумом $\lambda_{max} \approx 420$ нм и ее интегральной по времени величины. В более длинноволновой области (вблизи $\lambda = 540$ нм) наблюдается деформация амплитудного спектра за счет увеличения относительного вклада короткоживущей компоненты с возрастанием интенсивности лазерной обработки. Релаксационные спектры, как видно из вставок на рис. 1, характеризуются двумя участками спада ФЛ с двумя группами времен релаксации — быстрый спад ($\tau_1 < 20$ нс) и медленный (20 нс $< \tau_2 < 200$ мкс), причем оба они присутствуют в большей части спектрального диапазона. При этом соотношение амплитуд двух компонент изменяется в широких пределах от исчезновения медленной компоненты при длинах волн менее 510 нм до исчезновения быстрой компоненты при длинах волн более 700 нм. Соответственно, максимум спектра ФЛ со временем сдвигается в сторону больших длин волн, а форма спектра испытывает временную трансформацию, подобно наблюдаемой в [12].

Типичные релаксационные кривые нестационарной ФЛ для пяти длин волн изображены на рис. 2. Видно,

что кривые релаксации ФЛ во всем спектральном диапазоне не описываются одной экспонентой от времени t . Времена релаксации во всем диапазоне нестационарных спектров ФЛ не зависят от интенсивности возбуждения I излучением азотного лазера по крайней мере в пределах $I = 1 \div 10^3$ Вт · см⁻².

Обсуждение результатов

1. *Быстрая компонента.* На спектрах пикового значения ФЛ обращает на себя внимание сильная "голубая" полоса. Ее максимум ($\lambda_{max} \approx 420$ нм) в отличие от наблюдаемого в спектрах ФЛ слоев ПК, полученных методом электрохимического травления [12], ($\lambda_{max} \approx 500$ нм) сдвинут в коротковолновую область спектра, а отношение амплитуд интенсивностей "голубой" и "красной" полос в нашем случае более чем в 2 раза превышает наблюдаемое в [12] при равных временных задержках стробирующего импульса относительно импульса возбуждения. Эта полоса, связанная с переходами между наиболее высокоэнергетичными уровнями с малыми временами релаксации, $\tau_1 < 20$ нс, может быть обусловлена: близнецовой рекомбинацией фотоносителей с характерным временем разбегания на длину боровского радиуса [13], излучательными квазипрямыми переходами между объемными квантованными состояниями [3], экситонной рекомбинацией, а также излучательными центрами в силоксене, полисилане [4], оксиде кремния [14]. Значительное превышение амплитуды этой полосы относительно красной по сравнению со спектрами ФЛ образцов, полученных по другим технологиям, [12] мы связываем с интенсивной лазерно-стимулированной генерацией структурных дефектов в монокристаллическом Si в процессе лазерной обработки [15]. В самом деле, даже при сравнительно умеренных уровнях их концентрации (10^{18} см⁻³) среднее расстояние между дефектами как потенциальными центрами травления составляет ~ 10 нм. Наряду с сокращением времени травления это ограничивает максимальные размеры нанокристаллитов, смещая максимум их распределения в сторону малых размеров. В соответствии с квантово-размерной моделью это увеличивает энергетический зазор E_g между квантовыми уровнями, смещая голубую полосу в коротковолновую область. В то же время с ростом концентрации частиц малого размера возрастает и эффективная площадь поверхности пористого слоя, а следовательно, и концентрация возможных излучательных центров, например в окисле [14]. Разумно допустить, что в полосе с $\lambda_{max} \approx 420$ нм в нашем случае реализуется параллельное включение конкурирующих рекомбинационных каналов: бимолекулярного (близнецовой рекомбинации, так как экситонная, согласно теоретическим оценкам [13], дает значительно большие величины времен релаксации, $\tau > 100$ нс) и мономолекулярного (например, через

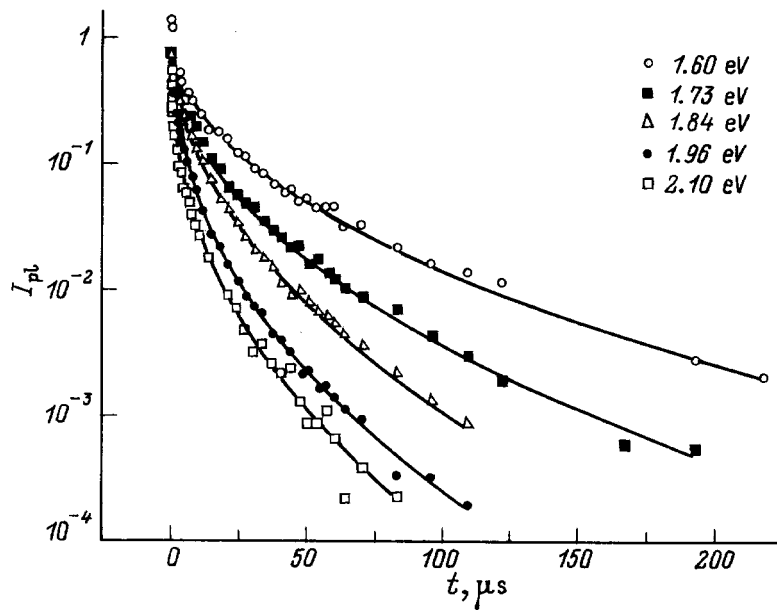


Рис. 2. Нормированный спад медленной компоненты ФЛ слоя ПК (точки) и аппроксимация экспериментальных результатов (сплошные линии) "растянутой" экспонентой согласно (2) для различных энергий люминесцентного излучения.

центры в окисле). Их идентификация требует дальнейших исследований нестационарных спектров ФЛ с наносекундным и субнаносекундным временным разрешением.

Следует отметить, что подобная голубая полоса была обнаружена также в спектрах ФЛ диспергированных на кварцевой подложке фрагментов пористого кремния [16].

Факт присутствия быстрой компоненты ($\tau_1 < 20$ нс) в большей части спектрального диапазона ($420 < \lambda < 700$ нм) свидетельствует о быстром размене энергии фотоносителей на значительную величину ($2.9 - 1.8 = 1.1$ эВ). Это скорее всего означает преобладание рекомбинационного процесса, общего для указанного спектрального диапазона. Наиболее вероятным представляется механизм близнецовой рекомбинации в квантово-размерной модели нанокристаллитов Si в виде отрезков нитей переменного сечения (и соответственно переменного E_g) [1]. Такая модель допускает транспорт фотоносителей вдоль квантового фрагмента с последующей ФЛ в более длинноволновой области спектра. Возбуждение объема одного такого кристаллита может обеспечивать ФЛ в пределах всего спектрального диапазона. В самом деле, перенос фотоносителей из объема нанокристаллита к его поверхности приводит преимущественно к безызлучательной рекомбинации [6] (что согласуется с малостью квантового выхода в ПК). При этом акт излучательной рекомбинации в объеме нанокристаллита длиной 10 нм должен успеть произойти за время транспорта фотоносителей вдоль такого фрагмента $t_{tr} \ll 10^{-12}$ с (длина свободного пробега в Si при $T = 300$ К $l_{tr} \geq 150$ нм), т. е. практически мгновенно в масштабе

наблюдаемых нами времен. В условиях баллистического переноса наиболее вероятным представляется механизм рекомбинации фотоносителей на расстоянии их разбегания на длину боровского радиуса, подобный наблюдаемому в аморфном Si. Столь широкий спектр быстрой компоненты ФЛ представляется менее вероятным в модели излучательных центров в окисле SiO_x или центров молекулярной природы.

2. Медленная компонента. Вторая группа времен (20 нс $< \tau_2 < 200$ мкс) характеризует релаксацию, которая не описывается одной экспонентой и подобна наблюдаемой в образцах, полученных другими методами, например, методом анодирования [17]. Машинный анализ релаксационных спектров, измеренных в режиме счета фотонов в диапазоне более 3-х порядков по интенсивности, показал, что спектры хорошо аппроксимируются "растянутой" экспонентой, применяемой для описания неупорядоченных систем с характерным интегральным временем [18]

$$\tau_{pl} = \frac{1}{I_{pl}(0)} \int_0^T I_{pl}(t) dt = \tau_0 \beta^{-1} \Gamma(\beta^{-1}), \quad (1)$$

$$I_{pl}(t) = I_{pl}(0) \exp\left[-(t/\tau_0)^\beta\right], \quad (2)$$

где β — параметр дисперсии.

Другие аппроксимации, использованные ранее для описания кинетики спектров ФЛ (например, в моделях, учитывающих переизлучение (фотонный перенос) свободных электронов и дырок [19], в 3-уровневой модели [20], а также в модели, развитой для описания длинновременной релаксации фотоответа в

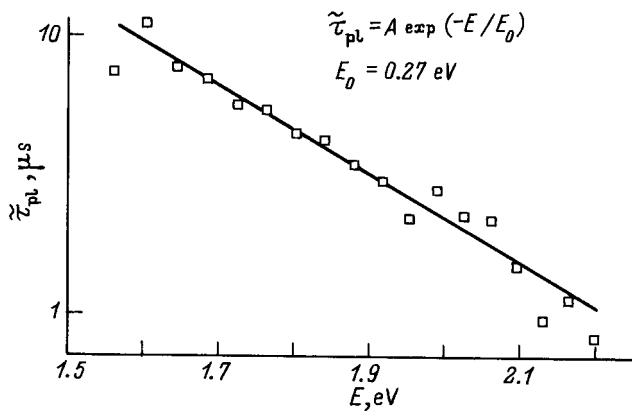


Рис. 3. Спектральная зависимость среднего времени спада медленной компоненты ФЛ слоя ПК.

неоднородных барьерных полупроводниковых структурах [21,22]), в нашем случае оказались неприменимыми.

Усредненное время характеризуется спадающей с энергией кванта E спектральной зависимостью, близкой к экспоненциальной, [23]

$$\tilde{\tau}_{pl}(E) \sim A \exp(-E[\text{эВ}]/0.27) \quad (3)$$

в диапазоне $1.47 \div 2.48$ эВ (рис. 3). С учетом независимости кинетики ФЛ от интенсивности возбуждения по всему спектру ее наблюдения этот факт свидетельствует в пользу "туннельного" механизма рекомбинации [14], согласно которому ее темп контролируется туннелированием носителей сквозь потенциальные барьеры, образуемые слоем окисла, покрывающего поверхность кристаллитов. Сам процесс рекомбинации может быть связан как с излучательными переходами свободных электронов и дырок (либо экситонными переходами) между объемными квантовыми уровнями, так и (с учетом малости квантового выхода в ПК $\eta < 3\%$ [14,17]) с безызлучательными переходами на объемных центрах [14], на поверхности [19] или на границе Si/SiO_x [24]. При этом вполне вероятно также туннелирование носителей через слой окисла между соседними кристаллитами. В последнем случае результирующий темп рекомбинации уже не будет пропорционален сумме вероятностей рекомбинационных процессов $W_{\Sigma} = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$, где τ_r, τ_{nr} — времена жизни носителей относительно излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно, а может быть описан последовательно-параллельной схемой включения каналов транспорта и рекомбинации с неким эффективным временем $\tau_{\Sigma \text{ eff}} = \tau_{\text{tun}} + 1/W_{\Sigma}$, где τ_{tun} — время туннелирования. В любом случае рекомбинация будет происходить в областях, отделенных от областей возникновения носителей туннельными барьерами. Дисперсия характерных времен, определяющая немонотонность кривых кинетики ФЛ на данной длине

волны λ , может быть обусловлена разбросом толщин барьеров x , которая определяет их прозрачность T ,

$$T = T_0 \exp\left[-(4\pi/h) \int_0^{\delta} (2m^* \Delta U)^{1/2} dx\right], \quad (4)$$

где m^* — приведенная эффективная масса фотоносителей, ΔU — высота, δ — максимальная толщина барьера.

Дополнительным аргументом в пользу модели туннельной рекомбинации является наблюдаемая нами воспроизводимость наклона зависимости $\tau_{pl}(E)$ при $T = 77$ К.

Параметр дисперсии β также является спектрально-зависимым с максимумом в области $E_g = 1.9$ эВ (рис. 4), который соответствует наименьшему разбросу характерных времен (или наибольшей плотности состояний), что находится в согласии с положением максимума полосы интегральной ФЛ ($\lambda_{\text{max}} \simeq 650$ нм) (рис. 1).

Таким образом, анализ результатов исследования время-разрешенных спектров ФЛ слоев ПК, сформированных с использованием модификации кремния лазерным излучением и окрашивающего травления, позволяет предположить, что быстрая компонента ФЛ обусловлена переходами между квантовыми объемами состояниями в нанокристаллитах переменного сечения (близнецовая рекомбинация), а в квантово-размерной природы, так и локальных центров. Медленная компонента контролируется темпом туннелирования носителей сквозь энергетические барьеры Si/SiO_x, что свидетельствует в пользу квантово-размерной модели.

Предложенный метод формирования слоев ПК с использованием лазерной модификации в сочетании с избирательным химическим травлением Si может быть полезным как альтернатива методам, применяющим фоторезист и ионную имплантацию для получения заданного рисунка [25].

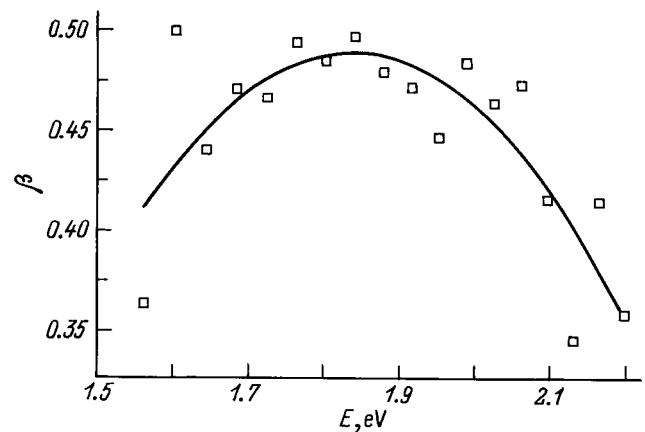


Рис. 4. Спектральная зависимость параметра дисперсии β для слоя ПК.

Работа выполнена частично при поддержке грантом Международного научного фонда Сороса.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] G.D. Sanders, Yia-Chung Chang. Appl. Phys. Lett., **60**, 2525 (1992).
- [3] Chin Yu Yeh, S.B. Zhang, Alex Zunger. Appl. Phys. Lett., **63**, 3455 (1993).
- [4] E. Bustarret, M.E. Ligeon, L. Ortega. Sol. St. Commun., **83**, 461 (1992).
- [5] M.S. Brandt, H.D. Fuchs, M. Stutsman, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., **81**, 307 (1992).
- [6] J.C. Vial, S. Billat, A. Bsiesy, G. Fishman, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Madeore, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain. Physics B, **185**, 593 (1993).
- [7] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **283**, 197 (1993).
- [8] S. Shih, K.H. Jung, D.L. Kwong. Appl. Phys. Lett., **62**, 12 (1993).
- [9] H. Nishitani, H. Nakota. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L1577 (1992).
- [10] S. Shih, K.H. Jung, J. Yan, D.L. Kwong, M. Kovar, J.M. White, T. George, S. Kim. Appl. Phys. Lett., **63**, 3306 (1993).
- [11] С.В. Свечников, Л.Л. Федоренко, Е.Б. Каганович, А.Д. Сардарлы, С.П. Дикий, С.В. Баранец. УФЖ, **39**, 704 (1994).
- [12] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, **56**, 242 (1992).
- [13] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [14] A.J. Kontkiewicz, A.M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A.M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachchi, J. Lagowski. Appl. Phys. Lett., **65**, 1436 (1994).
- [15] А.Ф. Банишев, Л.В. Новикова. Физ. хим. обраб. материалов, **5**, 55 (1992).
- [16] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. ФТТ, **36**, 125 (1994).
- [17] L. Pavesi, M. Geschini, F. Rossi. J. Luminescence, **57**, 131 (1993).
- [18] H. Sher, M.F. Shlesinger, J.T. Bandler. Physics Today, **1**, 26 (1991).
- [19] S. Finkbeiner, J. Weber, M. Rosenbauer, M. Stutzman. J. Luminescence, **57**, 231 (1993).
- [20] R. Laiho, A. Pavlov, O. Noví. Appl. Phys. Lett., **63**, 275 (1993).
- [21] М.К. Шейнкман, И.В. Маркевич, В.А. Хвостов. ФТП, **5**, 1904 (1971).
- [22] А.Я. Шик, А.Я. Вуль. ФТП, **8**, 1675 (1974).
- [23] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. J. Luminescence, **60/61**, 337 (1994).
- [24] S. Gardelis, J.S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R.A. Kubiak, T.E. Whall, E.H.C. Parker. Appl. Phys. Lett., **59**, 2118 (1991).
- [25] A.J. Steckl, J. Xu, H.C. Mogul, S. Morgen, Appl. Phys. Lett., **62**, 1982 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Time-resolved photoluminescence spectroscopy of porous silicon produced by stain etching of laser-modified silicon

L.L. Fedorenko, A.D. Sardarly, E.B. Kaganovich, S.V. Svechnikov, S.P. Dikiy, S.V. Baranetz

Institute of Semiconductor Physics,
Ukrainian Academy of Sciences,
252028 Kiev, the Ukraina

Abstract The peculiarities of the time resolved photoluminescence spectra of porous silicon formed by stain etching of monocrystalline silicon which was previously subjected to the laser stimulated recrystallization and defect reconstruction processes were investigated. Except for the "red" band with maximum wavelength $\lambda_{\max} \cong 530$ nm in photoluminescence spectra it was revealed the "blue" band $\lambda_{\max} \cong 420$ nm with intensity a double amount of the "red" one. The photoluminescence decay is characterised by two groups of lifetimes: fast $\tau_1 < 2 \cdot 10^{-8}$ s and slow $2 \cdot 10^{-8} < \tau_2 < 2 \cdot 10^{-4}$ s in the wide spectral bands 420÷700 and 500÷850 nm accordingly. The photoluminescence intensity and contributions from the fast component are growing with increasing of the laser energy density. The distinctions of the photoluminescence spectra of our porous silicon layers as compared with photoluminescence spectra of porous silicon produced by electrochemical etching are connected with the shift of the distribution maximum of the nanocrystallites sizes into smaller ones and with increasing of the interface Si/SiO_x surface due to growing of the etching efficiency of the laser-modified Si. The results may be explained in terms of quantum confinement model. It is suggested that the slow part of photoluminescence decay is controlled by escape of photocarriers from quantum dimension nanocrystallites due to tunneling through the Si/SiO_x barriers.