

О природе спектрального сдвига, вызванного эффектом усталости фотолюминесценции пористого кремния

© М.Е. Компан, В.Е. Харциев, И.Ю. Шабанов, А.Н. Парбуков

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

(Поступила в Редакцию 16 июня 1997 г.)

Для образцов пористого кремния с упорядоченной столбчато-слоистой структурой исследованы спектры люминесценции. Отмечены существенное сужение полосы люминесценции в образцах такого типа и значительный сдвиг положения полосы в результате эффекта "усталости". Впервые предложено объяснение причины возникновения спектрального сдвига полосы люминесценции в процессе усталостной релаксации.

1. Спектральное положение видимой полосы люминесценции пористого кремния в большинстве моделей связывается с величиной поперечного сечения квантово-размерных кремниевых проволок [1,2]. Однако это лишь один из факторов, ответственных за формирование спектра. Точное положение полосы и ее тонкая структура формируются целым рядом механизмов; частично эти дополнительные механизмы рассмотрены, например, в работе [3].

Относительно недавно были опубликованы данные о наблюдении спектрального сдвига полосы фотолюминесценции при длительной экспозиции образца под возбуждающий люминесценцию световой пучок [4]. Наблюдавшийся сдвиг составил величину порядка 10 nm. В [5] применение специальной техники сканирования образца позволило зарегистрировать спектры, полностью свободные от эффекта "усталости". Оказалось, что эффект не мал: сдвиг полосы люминесценции по спектру, вызванный длительной экспозицией под возбуждающий люминесценцию свет, может составлять величину порядка 50 nm, что уже сравнимо с шириной полосы. Кроме того, в целом ряде работ [6–8] наблюдалось самопроизвольное изменение интенсивности по довольно сложным законам, в том числе и немонотонное по времени.

Таким образом, оказалось, что условия, при которых в ряде известных полупроводниковых материалов наблюдался так называемый эффект "усталости люминесценции" (закрывающийся в самопроизвольном уменьшении интенсивности фотолюминесценции при неизменных условиях возбуждения [9,10]), в случае пористого кремния могут приводить к гораздо более богатому набору внешних проявлений. Большинство из них в принципе не охватывается существующими моделями эффекта "усталости" [9–11]. Эффект спектрального сдвига является существенно новым и требует интерпретации. Мы полагаем, что общность условий, при которых наблюдаются спектральный сдвиг и эффект "усталости", и известное сходство материалов, в которых они наблюдаются, позволяют связать эти два эффекта и попытаться выявить общую причину их возникновения.

Особенностью данного случая является довольно существенный уровень неопределенности, который остается в понимании и природы люминесценции пористо-

го кремния, и механизма, ответственного за эффект "усталости". Тем не менее в данной работе на основе экспериментальных данных и относительно небольшого объема установленных ранее сведений о пористом кремнии предложена модель, объясняющая эффект спектрального сдвига полосы при "усталости" люминесценции пористого кремния.

2. Разработка метода радиационно-стимулированного химического травления открывает новые возможности в исследовании пористого кремния [12]. Получаемые этим методом субмикронные пленки имеют четко выраженную регулярную слоистую структуру; при этом образующиеся слои пористого кремния состоят из регулярного набора ориентированных квантово-размерных проволок (рис. 1). В то же время материал в различных слоях, по-видимому, достаточно отличается. В работах различных авторов по исследованию пористого кремния было отмечено как общее свойство образцов этого материала, что внешний слой обычно состоит из более тонких, а внутренний — из более толстых проволок [13,14]. К подобному же выводу пришли авторы работы [15] на основании результатов люминесцентных исследований. Подтверждение этого можно видеть и из рис. 1. Таким образом, использовавшиеся нами слоистые образцы должны были иметь неоднородное распределение поперечных размеров кремниевых проволок по глубине слоя пористого кремния. В случае наиболее тонких — двуслойных — пленок можно было ожидать специфическую — "двугорбую" — функцию распределения диаметров проволок (если, конечно, внутрислойное распределение проволок по размерам будет достаточно однородным). Именно увеличение толщины квантово-размерных проволок от поверхности в глубь образца пористого кремния — общее структурное свойство — легко в основу предлагаемого объяснения эффекта спектрального сдвига.

3. В настоящей работе исследовалась люминесценция слоистых образцов пористого кремния с регулярной структурой квантово-размерных проволок. Образцы были выращены на пластинах кремния КДБ-10 и КЭФ-4.5. Перед травлением образцы облучались электрически неактивными ионами F^+ с энергией 100 keV и дозой $100 \mu C \cdot cm^{-2}$. Типичные срезы структуры таких образ-

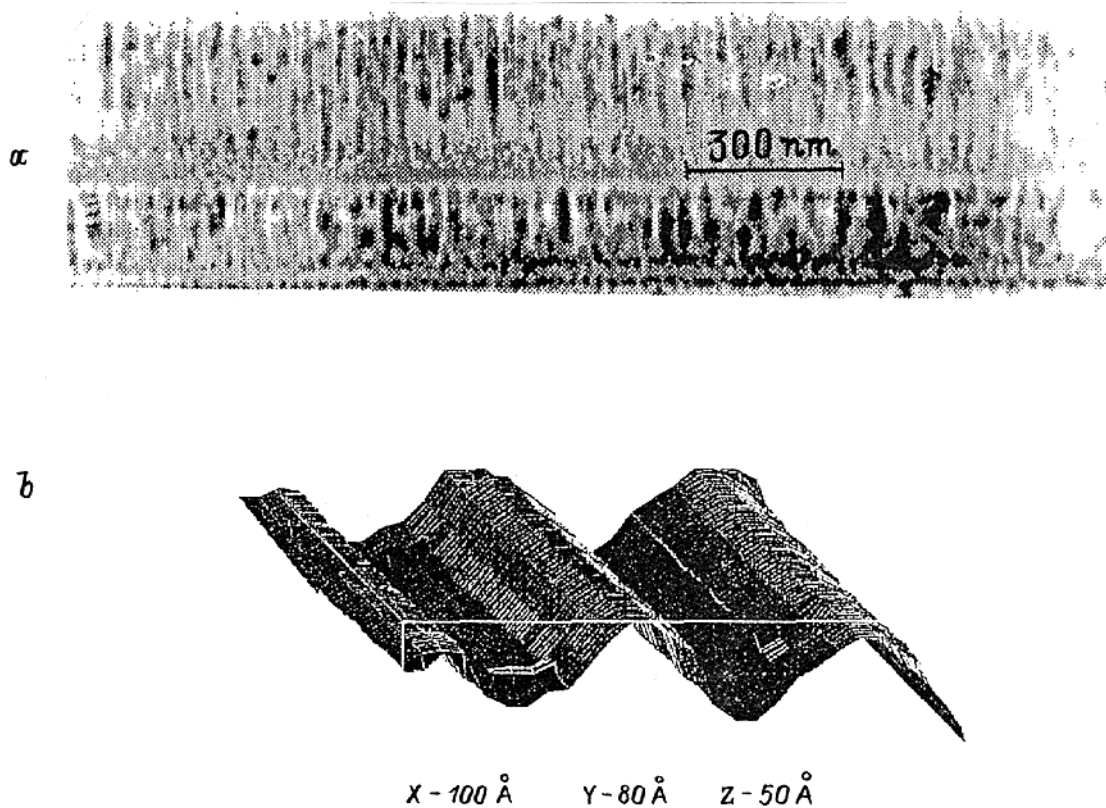


Рис. 1. *a)* Изображение скола слоистой пленки пористого кремния на кремнии, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии. *b)* Регулярная структура на переднем плане — профиль кремниевых "проводок", полученный с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Масштабы указаны на рисунке.

цов, получаемые методом сканирующей туннельной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, показаны на рис. 1.

Люминесценция изучалась при возбуждении импульсным азотным лазером с длиной волны 337 nm, длительностью импульса 8 ns, частотами повторения 200–1000 Hz, со средней мощностью возбуждения до $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Измерения проводились при комнатной температуре. Спектры регистрировались с временным разрешением, с задержкой относительно импульса возбуждения от 0.8 до 200 μs .

Для выявления влияния релаксационных эффектов на спектры люминесценции применялась методика постоянного сканирования исследуемой точки образца. При этом образец в виде диска закреплялся на вращающейся оси мотора, а установкой регистрировался спектр люминесценции из фиксированной точки физического пространства. Этим достигалось существенное (по нашим оценкам до 10^4 раз) уменьшение экспозиции каждой отдельной точки на образце. При этом, однако, увеличивалось неоднородное уширение регистрируемых спектров, так как данные получались усредненными по всем точкам кольцевой дорожки на образце.

4. Важным экспериментальным результатом явилось обнаружение в нашем случае дублетной структуры из-

вестной видимой полосы люминесценции. Наиболее отчетливо дублетная структура проявлялась в спектрах двухслойных образцов. Спектр люминесценции такой пленки приведен на рис. 2, *b*. Слабые компоненты были выражены в спектрах образцов, содержащих большее количество слоев. Было обнаружено, что компоненты спектральной полосы обладают различной чувствительностью к экспозиции под свет возбуждающего лазера. В спектрах, зарегистрированных при малой экспозиции (т.е. с вращением образца), преобладает коротковолновая компонента полосы с максимумом 600 nm. Спектры, зарегистрированные при длительной экспозиции (с неподвижным образцом), имеют максимум в области максимума длинноволновой компоненты дублета — около 690 nm, т.е. там, где находится максимум обычно наблюдаемой полосы. Таким образом, под действием возбуждающего люминесценцию света полоса люминесценции в спектре не просто сдвигается в красную сторону: происходит относительное уменьшение интенсивности одной полосы и относительное увеличение интенсивности другой.

Регулярность системы квантовых проволок и четко выраженная слоистость с малым количеством слоев в наших образцах обусловили малую ширину полос и тем самими дали возможность обнаружить эффект перерас-

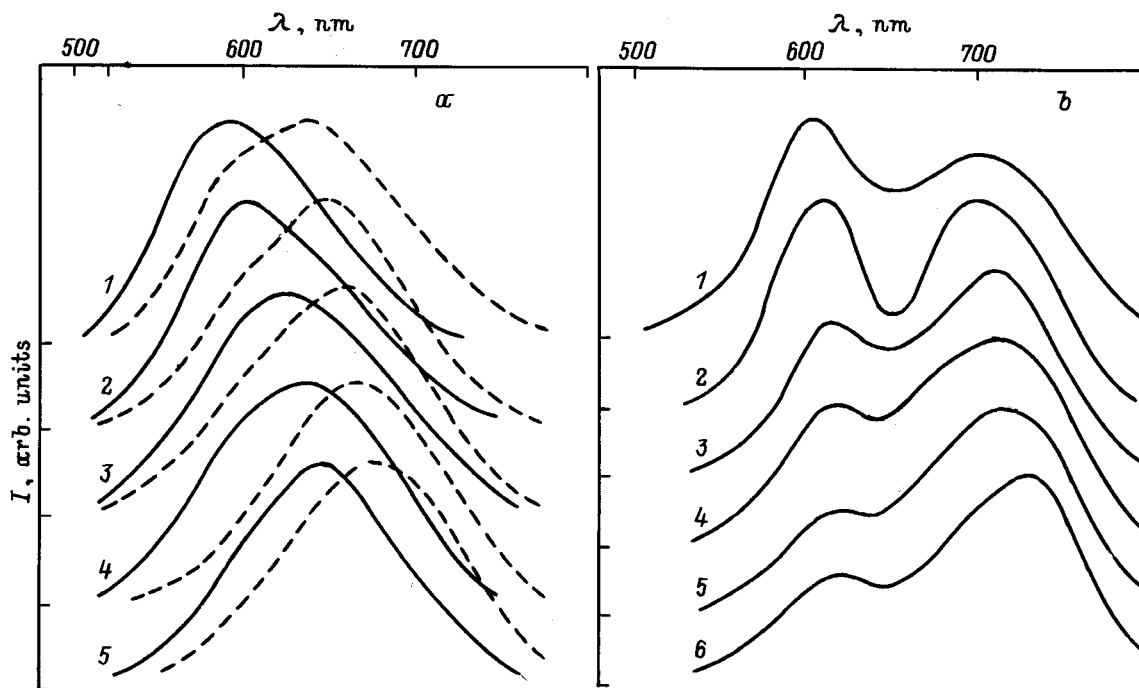


Рис. 2. а) Спектры люминесценции слоистых образцов пористого кремния, зарегистрированные в технике временного разрешения. Сплошные кривые получены при минимальной экспозиции точки измерения — порядка микросекунды (методика с вращением образца), штриховые кривые — данные полученные при обычной методике измерений. Задержка регистрации относительно импульса возбуждения τ (μs): 1 — 0,8, 2 — 5, 3 — 25, 4 — 50, 5 — 100. Кривые нормированы на максимум интенсивности. б) Спектры люминесценции двуслойной пленки пористого кремния в локальной области с высокой однородностью. Задержки регистрации относительно импульса возбуждения τ (μs): 1 — 0,8, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 50, 5 — 100, 6 — 200. Кривые нормированы на максимум интенсивности.

пределения интенсивностей между полосами экспериментально. Сам факт наблюдения того, что спектральное смещение осуществляется как перераспределение интенсивности между различными полосами, является существенно новым.

5. Один из результатов данной работы — наблюдение отдельных компонент известной полосы люминесценции — имеет простую интерпретацию. Две компоненты в спектре очевидно соотносятся с двумя группами в распределении кремниевых проволок по диаметру. Обращает на себя внимание и рекордно малая ширина полос в спектре (относительная спектральная ширина коротковолнового пика на рис. 2, б составляет 8%, тогда как обычно наблюдаемая относительная ширина полосы составляет порядка 20–25%). Малую ширину полосы в нашем случае, видимо, естественно связывать с высокой регулярностью системы кремниевых проволок в наших образцах. Относительно слабая выраженность компонент в многослойных пленках также понятна: большее количество слоев приводит к более сильному неоднородному уширению; в этом случае две компоненты, по-видимому, нужно интерпретировать как люминесценцию двух самых внешних слоев пленки. Используя результаты расчетов из работы [2], компоненты полосы на рис. 2 (2.15 и 1.97 eV) можно приписать люминесценции проволок

сечением 16 и 22 Å (по расчетам в [2], это соответствует четырем и шести атомам кремния в поперечном сечении проволоки).

Полученные из этой оценки размеры по порядку величины хорошо соотносятся и с данными, полученными для образцов такого типа на сканирующем туннельном микроскопе.

Таким образом, основной массив полученных результатов находится в хорошем внутреннем соответствии, понятен и демонстрирует связь энергии рекомбинационного излучения и структуры на контролируемом регулярном образце. Для пористого кремния это получено впервые.

6. Предложенная выше интерпретация дублетного характера полосы открывает возможность объяснения эффекта спектрального сдвига. Несколько упрощая, будем считать, что спектр в основном образован суперпозицией двух полос, так что

$$I(\lambda, t) = I_1(\lambda, t) + I_2(\lambda, t), \quad (1)$$

Здесь λ — длина волны люминесценции, $I_{1,2}$ — интенсивность соответствующей компоненты, t — время. Под зависимостью от времени здесь подразумевается уменьшение средней интенсивности люминесценции в результате "усталостной" релаксации каждой из компонент.

Однако наблюдаемое на опыте изменение интенсивности со временем есть на самом деле изменение под действием света. В линейном приближении для небольшого отрезка времени относительное изменение интенсивности люминесценции можно считать пропорциональным интенсивности поглощаемого света возбуждения

$$dI/dtI = kI_{\text{ex}}. \quad (2)$$

Здесь k — коэффициент пропорциональности, I_{ex} — интенсивность света, возбуждающего люминесценцию. Зависимость скорости "усталостной" релаксации от интенсивности возбуждения наблюдалась во многих работах, например, в [7].

Далее необходимо учесть то, что второй слой находится под первым и на него падает менее интенсивный свет возбуждения. Тогда скорость релаксации интенсивности свечения первого слоя составит

$$dI_1/dtI_1 = kI_{\text{ex}}, \quad (3)$$

в то время как скорость релаксации интенсивности второго слоя будет меньше:

$$dI_2/dtI_2 = kI_{\text{ex}}(1 - \exp d/L). \quad (4)$$

Здесь d — толщина первого слоя, L — глубина поглощения света возбуждения в данном материале. Приведенные формулы показывают, что длинноволновая компонента будет релаксировать медленнее. Отсюда следует, что ее относительная интенсивность в спектре будет возрастать, что и наблюдается на опыте.

Можно показать также, что подобное свойство — сдвиг полосы в длинноволновую сторону при "усталости" — не является тривиальным, и эффект мог бы даже иметь иной знак при иной структурной организации образцов пористого кремния. Предположим, что неоднородность диаметров квантово-размерных проволок пористого кремния по плоскости была бы преобладающей, в то время как изменениями диаметров по глубине образца в среднем можно было бы пренебречь. Тогда относительное изменение интенсивностей можно было бы описать рядом формул, подобных формулам (1)–(3). Однако в этом случае плотность поглощаемой энергии возбуждения была бы выше для областей с более толстыми проволоками. Действительно, согласно [2], для проволок большего диаметра электронные состояния будут лежать ниже, чем для тонких. Соответственно кривые зависимостей коэффициента поглощения от длины волны будут сдвинуты для больших диаметров в сторону меньших энергий. А поскольку кривые поглощения монотонны и коэффициент поглощения растет с увеличением энергии кванта, при фиксированной длине волны возбуждения области с большим диаметром кремниевых проволок будут иметь больший коэффициент поглощения. Отсюда, по изложенному выше механизму, следует, что толстые проволоки с длинноволновой люминесценцией релаксировали бы быстрее и интенсивность в спектре

перераспределялась бы в пользу коротковолновых компонент. Соответствующие формулы легко могут быть написаны, если такой случай будет экспериментально наблюдаться. Важно, что сдвиг спектра в процессе усталости обусловлен неоднородностью системы нитей и в принципе может быть использован для характеристики этой неоднородности.

Мы ограничились в работе простыми формулами и качественными выводами для сравнения скоростей релаксаций, поскольку даже для зависимости интенсивности люминесценции от экспозиции имеется пока лишь эмпирически найденная закономерность [16] и не существует модели явления в целом. Однако именно простота объяснения и отсутствие каких-либо предположений о механизме усталости обеспечивают универсальность предложенной модели спектрального сдвига, что, на наш взгляд, свидетельствует в ее пользу.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что в нашем случае именно регулярность использовавшихся образцов дала возможность идентифицировать компоненты полосы и наблюдавшееся перераспределение интенсивностей. Однако, поскольку изменение свойств слоев пористого кремния по глубине образца, видимо, является общим свойством, эффекты, родственные наблюдавшимся, должны приниматься во внимание и в других случаях.

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham. *Nature* **333**, 6342, 335 (1991).
- [2] G.D. Sanders, Y.C. Chang. *Phys. Rev.* **B45**, 16, 9202 (1992).
- [3] F. Koch. Models and mechanisms for the luminescence of porous silicon. In: *Mat. Res. Soc. Spring meeting. Symp. Procl.* S-Francisco (1993).
- [4] К.С. Журавлев, Н.П. Степина, Т.С. Шамирзаев, Э.Ю. Бучин, Н.Е. Мокроусов. *ФТП* **28**, 3, 482 (1994).
- [5] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов, В.И. Беклемышев, В.М. Гонтарь, И.И. Махонин. *ФТП* **30**, 6, 1095 (1996).
- [6] P.D. Stevens, R. Glosser. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 6, 803 (1993).
- [7] S. Shih, K.H. Jung, J. Yan, D.L. Kwong, M. Kovar, J.M. White, T. George, S. Kim. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 24, 3306 (1993).
- [8] М.Е. Компан, И.И. Новак, И.Ю. Шабанов. *ФТТ* **37**, 2, 359 (1995).
- [9] F. Mollot, J. Chernogora, C. Benoit a la Guillaume. *Phyl. Mag.* **B42**, 5, 643 (1980).
- [10] Y.F. Chen, S.F. Huang, W.S. Chen. *Phys. Rev.* **B45**, 23, 12748 (1991).
- [11] G.L. Stabler, C.R. Wronsri. *J. Appl. Phys.* **51**, 3262 (1980).
- [12] В.И. Беклемышин, В.М. Гонтарь, В.В. Левец, И.И. Махонин, С.В. Тихомиров. *Электрон. пром-сть*, 2, 36 (1994).
- [13] К.П. Николаев, Л.Н. Немировский. Особенности получения и области применения пористого кремния. *ЦНИИ "Электроника"*, М. (1989). Сер. 2. В. 9. 60 с.
- [14] F. Kozlovski, W. Lang. *J. Appl. Phys.* **72**, 11, 5401 (1992).
- [15] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. *ФТП* **28**, 3, 493 (1994).
- [16] I.M. Chang, S.C. Pan, Y.F. Chen. *Phys. Rev.* **B48**, 12, 8747 (1993).