

Возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для томографии времени жизни неравновесных носителей тока в полупроводниковых материалах

В. П. Калинушкин¹⁾, О. В. Уваров

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2016 г.

После переработки 19 октября 2016 г.

На примере кристаллов ZnSe рассмотрены перспективы использования двухфотонной конфокальной микроскопии для создания “плоских карт” времен жизни неравновесных носителей тока в полупроводниковых материалах и для исследования других прямозонных полупроводников и структур на их основе. Показана возможность формирования таких карт с шагом по глубине и пространственным разрешением по плоскости в несколько мкм до расстояний от поверхности до 1 мм. Сообщается о наблюдениях с помощью этой методики неоднородностей в кристаллах и исследовании их структуры и люминесцентных характеристик.

DOI: 10.7868/S0370274X1623003X

Введение. Исследование пространственного распределения времени жизни неравновесных носителей тока на поверхности и в объеме полупроводниковых материалов и структурах на их основе является достаточно сложной и важной задачей. Отдельную проблему представляет исследование заведомо неоднородных материалов, получаемых, например, в результате термодиффузии легирующей примеси с поверхности образца. Другая важная задача – исследование различных крупномасштабных дефектов (например, границ зерен в поликристаллических материалах) и их рекомбинационных характеристик, которые с большой долей вероятности отличаются от средних объемных. Большой практический интерес вызывает изучение рекомбинационных характеристик границ слоев в гетероструктурах.

Авторам статьи неизвестны методы, позволяющие экспрессно исследовать пространственное распределение времени жизни неравновесных носителей тока в объеме полупроводниковых кристаллов с достаточно высоким (порядка нескольких мкм) разрешением. В работе рассмотрены возможности использования для этих целей двухфотонной конфокальной микроскопии.

Методика эксперимента. Был использован конфокальный микроскоп фирмы Carl Zeiss LSM 510 NLO, оснащенный приставкой для работы FLIM фирмы Becker&Hünckel GmbH с двумя NDD детекторами. Подробно методика конфокальной

микроскопии описана в [1–3]. В данной работе исследована кинетика люминесценции неравновесных носителей тока, генерируемых с помощью двухфотонного поглощения излучения лазера, работающего в режиме гигантских импульсов. Такой метод возбуждения позволяет генерировать носители, как на поверхности, так и в объеме кристалла. Возможности конфокального микроскопа позволяют фокусировать излучение в небольшой объем (размерами несколько мкм) и осуществлять сканирование областью возбуждения по всем трем координатам. Система детектирования люминесценции совмещается с областью возбуждения, что позволяет регистрировать люминесценцию именно из этой области, с пространственным разрешением меньше 1 мкм, с помощью современных конфокальных микроскопов. Однако рассматриваемая здесь система регистрации работала в режиме детектирования спектрального сигнала при мультифотонном возбуждении фемтосекундными импульсами ближнего ИК-диапазона. В результате пространственное разрешение определялось размером области возбуждения носителей и составляло, по оценке авторов, несколько мкм. Приставка позволяла регистрировать кинетику импульсов с временным разрешением лучше 0.1 нс. Такие возможности помогли снять “плоские” карты времен спада импульсов люминесценции с пространственным разрешением в несколько микрометров. Кроме этого, карты могут быть получены на разных спектральных интервалах люминесценции. Развитое математическое обеспече-

¹⁾e-mail: vkalin@kapella.gpi.ru;

ние, которым оснащены конфокальные микроскопы, позволяет анализировать полученные результаты.

Двухфотонное возбуждение осуществляли лазером фирмы Spectra-Physics серии Mai Tai с перестройкой длины волны в диапазоне 0.71–0.99 мкм. Длительность импульса составляла 80 фс, частота – 80 МГц. Максимальная средняя мощность 0.1–1 Вт варьировалась в зависимости от условий детектирования и оптимизировалась для получения контрастного изображения люминесценции образца. Спектры люминесценции регистрировались в двух спектральных диапазонах 435–485 нм и 515–600 нм. Характеристики лазера и приемной системы хорошо подходят для исследований кристаллов ZnSe, ширина запрещенной зоны которого составляет примерно 2.7 эВ. В результате стало возможным осуществить на указанных выше приборах двухфотонное возбуждение и регистрацию экситонной люминесценции ($0.476 \text{ мкм} \sim 2.6 \text{ эВ}$)² и части примесной люминесценции (в диапазоне 0.48–0.7 мкм) указанных кристаллов, которые можно использовать для демонстрации возможностей двухфотонной конфокальной микроскопии при исследовании объемных характеристик полупроводниковых материалов.

В принципе данный подход не является новым. Ранее подобную схему экспериментов предлагали для регистрации плоских и объемных карт люминесценции [5–7]. Однако эта техника впервые используется для регистрации плоских карт распределения времен жизни неравновесных носителей тока в полупроводниковых материалах.

Для демонстрации возможностей предлагаемой методики использовались кристаллы легированного железом поликристаллического и нелегированного монокристаллического ZnSe. Поликристаллы синтезировали методом химического осаждения из газовой фазы. Кристаллы моно-ZnSe получены методом свободного роста на ориентированной в плоскости (111) подложке монокристаллического ZnSe. Легирование железом проводили с помощью термодиффузии. Концентрация железа у поверхности была высока – примерно $10 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и экспоненциально уменьшалась за счет диффузии при удалении от поверхности. Наличие зерен поликристаллического ZnSe позволяет продемонстрировать возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для ис-

следования макроскопических дефектов в полупроводниках. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Результаты. На рис. 1 приведены типичные спектры люминесценции нелегированного монокристаллического и легированного железом поликристаллического ZnSe. В спектре люминес-

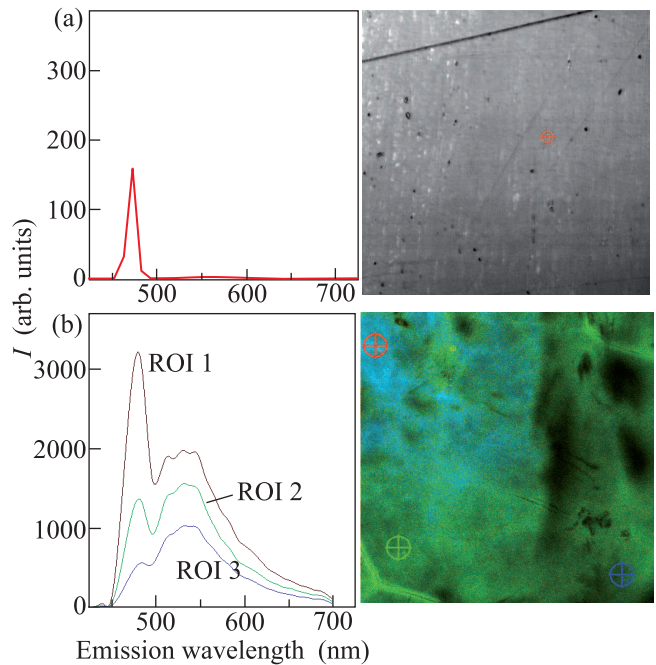


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Спектр люминесценции нелегированного монокристаллического ZnSe и карта люминесценции, снятая на глубине 40 мкм на длине волны 470 нм (область снятия спектра отмечена кругом). (б) – Спектр люминесценции легированного железом поликристаллического ZnSe и карта люминесценции, снятая на глубине 100 мкм на длине волны 470 нм. Линейный размер карты 1 × 1 мм

следования нелегированного монокристаллического ZnSe доминирует излучение экситона (длина волны $\lambda = 470\text{--}480 \text{ нм}$, в дальнейшем – голубая линия). В спектре легированного железом поликристаллического ZnSe наблюдали две линии – излучение экситона и излучение в диапазоне 500–700 нм (зеленая линия), которое связывается с люминесценцией примесно-дефектными комплексами. Более подробно люминесценция этих материалов при двухфотонном возбуждении носителей описана в [5, 6]. Возможности конфокального микроскопа позволяют исследовать кинетику спада голубой и зеленых линий раздельно.

На рис. 2 приведены типичные для нелегированного монокристаллического ZnSe “плоские” карты

² Данная линия связывается с однофононным повторением [4]. Она поглощается намного слабее, чем межзонная люминесценция. Как показано в [7], эту люминесценцию удается уверенно регистрировать на глубинах порядка нескольких сотен микрометров. Межзонная люминесценция практически полностью поглощается в слое 15–20 мкм.

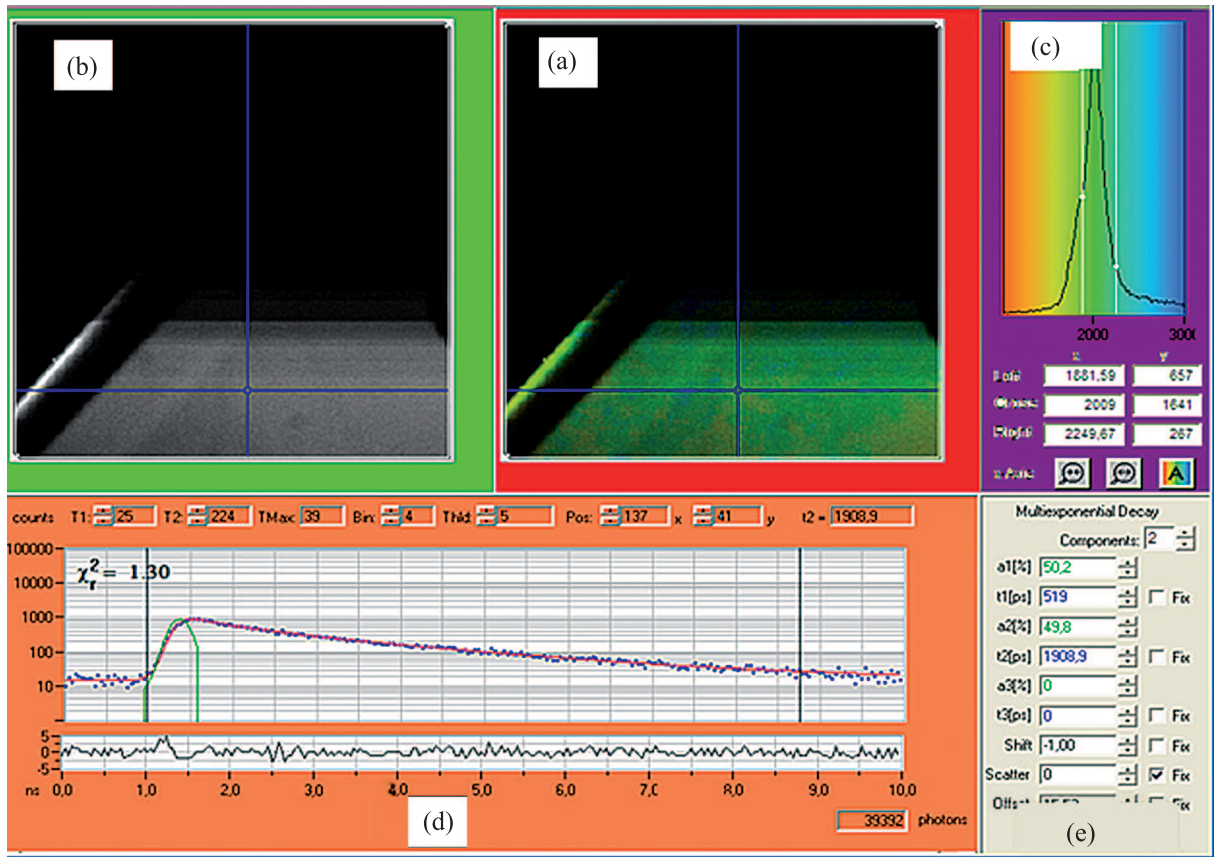


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) и (b) – “Плоские” карты (линейный размер 1×1 мм) времени жизни носителей в зоне проводимости и люминесценции, соответственно, у нелегированного монокристаллического ZnSe на расстоянии 80 мкм от поверхности на длине волны излучения 475 нм. Более светлые области соответствуют более сильной люминесценции. (c) – График распределения в плоской карте (b) времени жизни (ось x) в зависимости от числа областей с соответствующим временем жизни (ось y). (d) – Кинетика люминесценции, снятая в конкретной точке плоской карты – пересечения двух прямых на (a) и (b). (e) – Вклады в сигнал – параметры для расчета кинетики люминесценции (d)

(геометрический размер 1×1 мм) люминесценции (рис. 2a) и времени спада интенсивности люминесценции синей линии на расстоянии от поверхности 80 мкм, кинетика люминесценции (рис. 2d), снятая в конкретной точке плоской карты – пересечения двух прямых на рис. 2a и 2b. Возможности математического обеспечения конфокального микроскопа позволяют снимать и обрабатывать такие графики в каждой точке “плоской” карты времен спада. Так, приведенная на рис. 2d кинетика спада люминесценции с наибольшей вероятностью описывается двумя экспонентами с характерными временами $t_1 \sim 0.5$ нс и $t_2 \sim 1.9$ нс и примерно одинаковыми вкладами (рис. 2e) в сигнал люминесценции ($a_1 - 50.1\%$, $a_2 - 49.9\%$ соответственно). Также на рис. 2 приведен график разброса экспериментально определенных времен спада люминесценции в данной “плоской” карте (рис. 2c); эти времена рассчитывали по формуле $T_{cp} = (a_1 t_1 + a_2 t_2)/2$ и откладывали по оси

x . По оси y – число областей с определенным значением времени жизни, соответствует числу исследуемых областей на рис. 2b (выделены цветом).

Время спада интенсивности межзонной люминесценции определяется временем жизни неравновесных носителей в зоне проводимости. Поэтому приведенная “плоская” карта спада интенсивности экситонной люминесценции фактически является картой распределения времени жизни неравновесных носителей тока в зоне проводимости в данной области кристалла ZnSe. Из рис. 2a следует, что и распределение интенсивности люминесценции в нелегированном ZnSe носит более-менее однородный характер. Однако наблюдаются относительно слабые пространственные флуктуации этой величины. Природа их пока не установлена. На рис. 2b доминирует один цвет – зеленый, что соответствует времени жизни примерно 2 нс. Наблюдаются вкрапления синего и желтого цвета, в которых времена жизни составля-

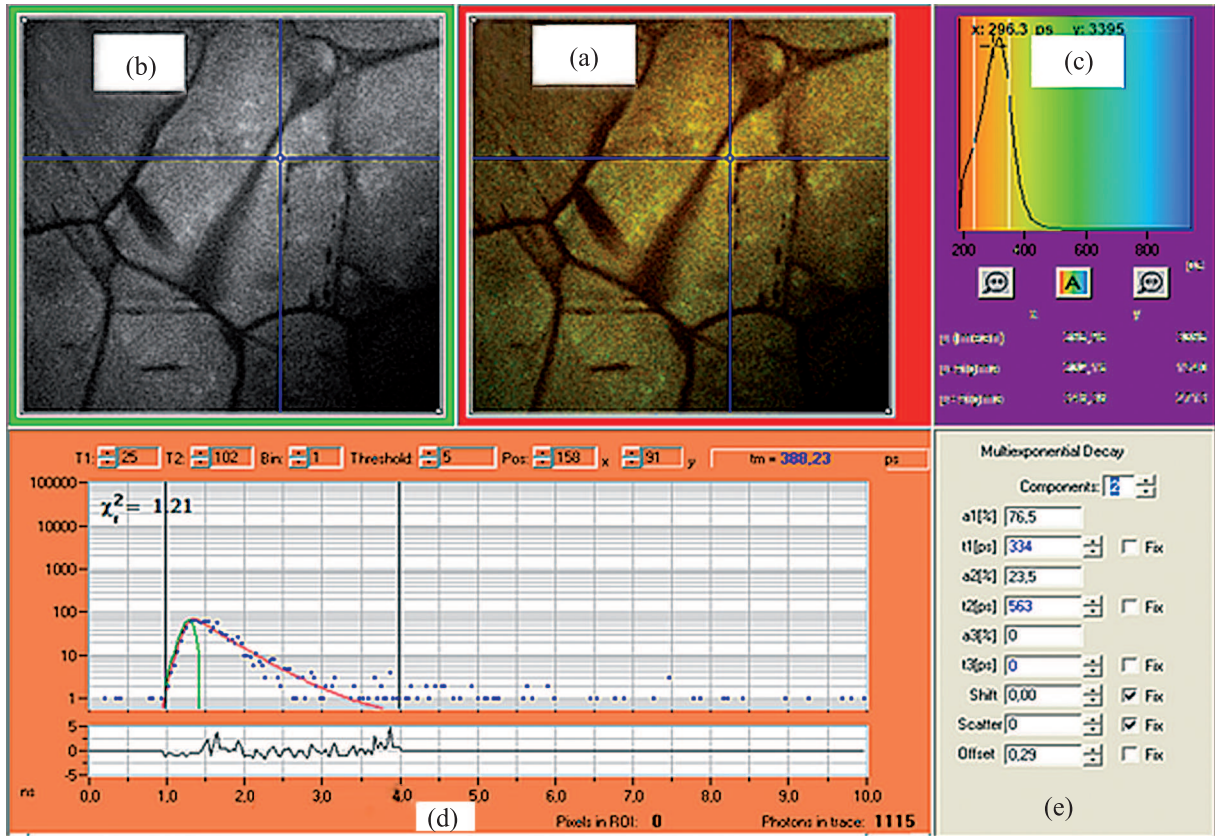


Рис. 3. (Цветной онлайн) То же, что и для рис. 2, но для легированного железом поликристаллического ZnSe на расстоянии 200 мкм от поверхности

ют, примерно, 3 и 1 нс соответственно. Однозначной зависимости времени жизни и интенсивности люминесценции в нелегированном монокристаллическом ZnSe пока установить не удалось. Данные результаты были типичны для этой группы нелегированного монокристаллического ZnSe. Таким образом, можно считать, что распределение времени жизни носителей тока в зоне проводимости ZnSe носит в основном однородный характер. Однако наблюдается ряд слабых пространственных флуктуаций этого параметра, природа которых пока неизвестна.

На рис. 3, 4 приведены карты легированного железом поликристаллического ZnSe на длинах волн синей и зеленой линий, аналогичные картам распределения времен жизни и люминесценции, снятым для монокристаллического образца (см. рис. 2). На указанных рисунках также дано распределение по картам времени спада интенсивности люминесценции (рис. 3с и 4с) и кривые спада интенсивности люминесценции в точках пересечения двух прямых (рис. 3д и 4д). Так же, как и на рис. 2, интенсивность люминесценции больше в более светлых областях, а время жизни определяется цветом на рис. 3с

и 4с. Более темные области на картах времен жизни означают времена, меньшие минимальных. Фактически на этих рисунках приведены карты распределения времен жизни неравновесных носителей тока в зоне проводимости (см. рис. 3) и в примесно-дефектных комплексах, ответственных за зеленую линию люминесценции. Видно, что степень неоднородности материала качественно выросла по сравнению с тем, что наблюдается в монокристаллическом образце на рис. 2. Регистрируются большие области с малыми временами жизни носителей тока, которые даже выходят за рамки их распределений по карте (см. рис. 3с и 4с). Более темные области на картах имеют времена жизни для голубой линии меньше 0.2 нс, а для зеленой – меньше 1 нс. Спад интенсивности люминесценции зеленой линии в точке пересечения двух прямых на рис. 4а, б составляет ~0.3 нс. Эти области соответствуют в большинстве случаев границам зерен и двойниковым границам. Часто (в том числе и в данной области кристалла) такие области имеют существенно меньшую интенсивность люминесценции [5, 6]. Необходимо отметить, что внутри областей наблюдается тонкая структу-

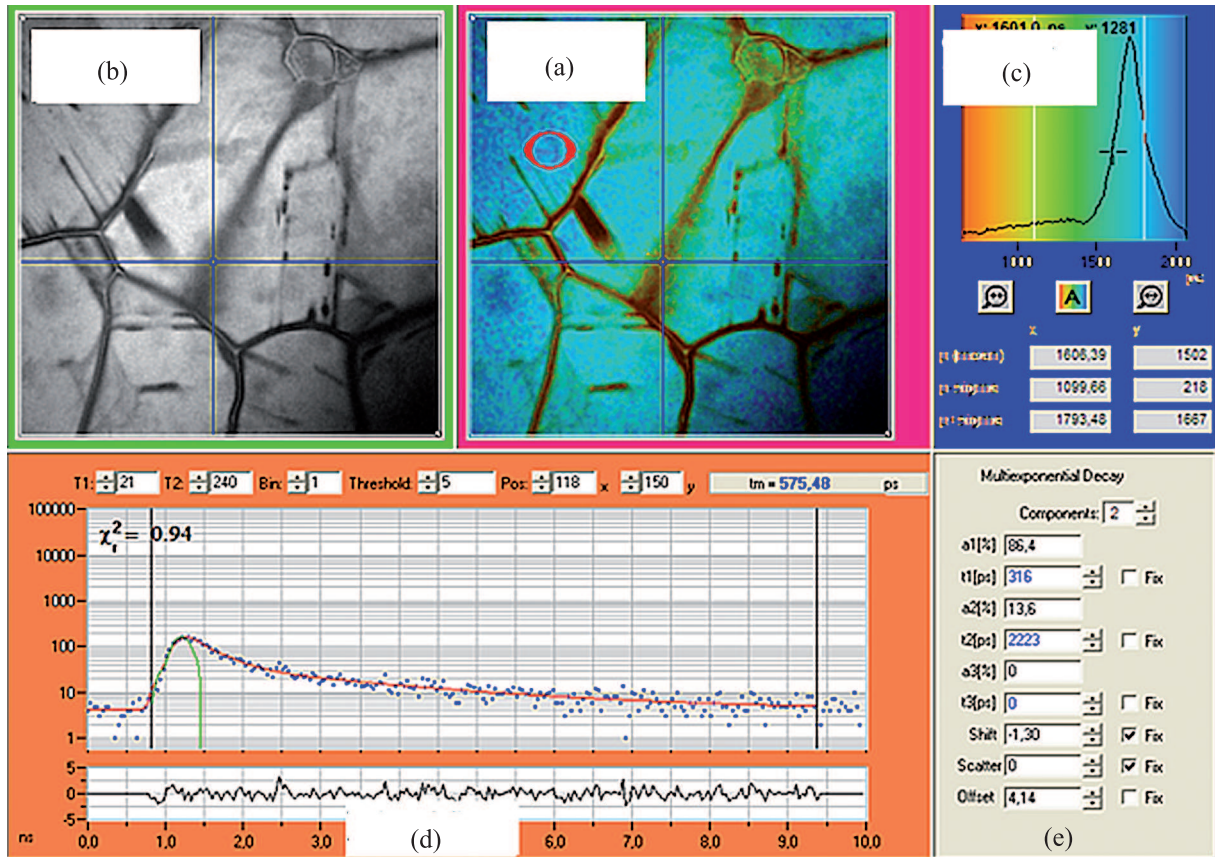


Рис. 4. (Цветной онлайн) То же, что и для рис. 3, но на длине волны излучения 500–600 нм

ра – с более высокой интенсивностью люминесценции и относительно большими временами жизни носителей тока (см. рис. 4а, б). Кроме того, кристаллы как поликристаллического, так и монокристаллического ZnSe, содержат большое число относительно слабых пространственных флуктуаций интенсивности люминесценции времени жизни. Природа их не установлена. Если в случае границ зерен наблюдается некая корреляция времени жизни и интенсивности люминесценции, то в случае этих дефектов (слабых пространственных флуктуаций интенсивности люминесценции и времени жизни) ситуация иная. Как и в случае нелегированного монокристаллического ZnSe значения времени жизни иногда коррелируют с интенсивностью люминесценции, но это происходит не всегда. Например, область, отмеченная красным кругом на рис. 4а, б, характеризуется малой интенсивностью люминесценции и большим временем жизни.

Другим важным и общим для большинства исследуемых областей поликристаллического ZnSe свойством являются существенно большие времена спада зеленой (примесно-дефектной) люминесценции по

сравнению с временем жизни экситонной люминесценции. По-видимому, после захвата носителей на примесно-дефектные структуры его тепловой выброс в зону проводимости практически отсутствует.

Закключение. Представленные результаты убедительно доказывают широкие возможности двухфотонной конфокальной микроскопии для регистрации и исследования пространственного распределения времени жизни носителей тока в зоне проводимости и после захвата их на примесно-дефектные структуры. Данная методика позволяет осуществлять экспрессную неразрушающую объемную томографию указанных характеристик кристаллов и изучать влияние на время жизни носителей тока различных структурных дефектов. Возможности методики можно существенно увеличить за счет расширения спектрального интервала приемной системы в ближнем ИК-диапазоне и использования для возбуждения носителей света с большими длинами волн. Простое увеличение диапазона приемной системы до 1,5 мкм не только качественно увеличивает возможности исследования кристаллов ZnSe, но и дает возможность изучать более важные в промышлен-

ном отношении материалы – GaAs, InP, CdTe, соединения и структуры на их основе. Можно существенно повысить информативность двухфотонной конфокальной микроскопии, используя холодные столы и понижая (до азотных) температуру образцов. Как отмечалось выше, пространственное разрешение может быть улучшено до 1 мкм, что важно при исследовании дефектов структуры и других неоднородностей. Необходимо отметить, что в нашей работе не в полной мере были использованы возможности математического обеспечения. Из сказанного следует вывод о больших потенциальных возможностях (которые можно существенно увеличить с помощью сравнительно несложных усовершенствований) использования современных конфокальных микроскопов для исследования объемных характеристик полупроводниковых материалов.

Работа выполнена в соответствии с Программой Президиума РАН “Фундаментальные основы прорывных технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности” (проект “Исследование возможности создания высокоэффективных лазеров ИК-диапазона (4–5 мкм) на основе кристаллов ZnSe, легированных железом, при ударном возбуждении ионов активатора горячими электронами”). Вся экспериментальная часть выполнена в Центре коллективного пользования ИБГ РАН. Авторы выражают благодарность научным сотрудникам Цен-

тра – Розенкранцу Андрею Александровичу и Хромцову Юрию Викторовичу за помощь в проведении экспериментов.

1. T. Wilson, *Confocal Microscopy: Basic Principles and Architectures*, in *Confocal and Two-photon Microscopy*, Wiley-Liss (2002), p. 19.
2. A. Diaspro and C. Sheppard, *Two-photon Microscopy: Basic Principles and Architectures*, in *Confocal and Two-photon Microscopy*, Wiley-Liss (2002), p. 39.
3. J. Jonkman and E. Stelzer, *Resolution and Contrast in Confocal and Two-photon Microscopy*, in *Confocal and Two-photon Microscopy*, Wiley-Liss (2002), p. 101.
4. Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич, *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка*, Штиинца, Кишинев (1984), 150 с.
5. A. S. M. Noor, A. Miyakawa, Y. Kawata, and M. Torizawa, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 116106 (2008).
6. В. П. Калинушкин, О. В. Уваров, *Возможности конфокальной микроскопии для исследования объемных характеристик полупроводниковых материалов*, Тезисы XIX Рос. Симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка (2015) (электронная версия), с. 4.
7. Е. М. Гавришук, А. А. Гладилин, В. П. Данилов, В. Б. Иконников, Н. Н. Ильичев, В. П. Калинушкин, А. В. Рябова, М. И. Студеникин, Н. А. Тимофеева, О. В. Уваров, В. А. Чапнин, *Неорганические материалы* **52**(11), 1 (2016).