

Новые механизмы локализации носителей заряда в nano-Si

© И.В. Блонский, А.Ю. Вахнин, В.Н. Кадан, А.К. Кадашук

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

E-mail: blon@iop.kiev.ua

Сообщается об исследовании спектральных зависимостей термостимулированной люминесценции (TSL) и температурных зависимостей туннельной люминесценции (TL) сильноокисидированных образцов пористого кремния. На основании установленных особенностей спектральных зависимостей TSL и немонотонности температурной зависимости беккерелевского коэффициента затухания TL обсуждаются два новых механизма локализации носителей заряда, генетически связанные со свойственными таким объектам неоднородностями структуры: наличием внешних оксидных оболочек SiO_x ($0 < x \leq 2$) и волнистостью структуры кремниевых нитей.

Работа выполнена в рамках гранта „Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия“ Межгосударственной российско-украинской программы „Нанозифика и нанозлектроника“ и при финансовой поддержке программы НАН Украины „Физические и астрофизические исследования фундаментальных проблем строения и свойств материи на макроскопическом и микроскопическом уровнях“.

Процессы локализации носителей заряда и экситонов в полупроводниковых средах различной размерности относятся к одним из наиболее важных электронных процессов. Существует множество механизмов локализации электронных возбуждений. Не перечисляя их все, отметим только два, связанные с размерностью среды и имеющие наиболее яркие проявления в низкотемпературной фотолюминесценции (PL). Для трехмерных сред это процессы локализации электронных возбуждений в твердых растворах полупроводников (SSS). Таким объектам свойственно частичное композиционное разупорядочение, приводящее к появлению флуктуационной составляющей внутрикристаллического потенциала типа „белый шум“. При соблюдении энергетических, геометрических и кинетических критериев ямы такого потенциального рельефа могут способствовать локализации экситонов и носителей заряда, проявляющейся в виде неоднородного уширения соответствующих состояний. Отработаны и на примере SSS-соединений A_2B_6 апробированы алгоритмы определения параметров локализованных состояний, основанные на развитых для таких систем теоретических моделях (см., например, [1]) и исследованиях низкотемпературной PL с использованием техники селективного возбуждения (см., например, [2]).

Во многом подобны проявления процессов локализации в двумерных структурах, примером которых являются сверхрешетки. Флуктуационная составляющая внутрикристаллического потенциала в таких объектах обусловлена, как известно, флуктуацией ширины квантовых ям. Что же касается особенностей проявления таких состояний в низкотемпературных спектрах PL, то они аналогичны наблюдаемым в SSS. Однако имеется и специфика, обусловленная двумерным характером плотности электронных состояний (см., например, [3]). Для квазиодномерных и квазинуль-мерных сред процессы локализации электронных возбуждений и их спектральные проявления изучены в меньшей степени. В какой-то мере это иллюстрирует продолжающаяся до сих пор

дискуссия о природе основной полосы излучения в пористом кремнии (por-Si). Известно, что сильноокисидированные образцы por-Si представляют собой сложную смесь квазинуль-мерных и квазиодномерных кремниевых частиц, обранных внешней SiO_x ($0 < x \leq 2$) оболочкой, насыщенной разнообразными ловушечными состояниями. Их роль в формировании свойств люминесцентного излучения является очень важной, хотя и не до конца понятой. В работах [4,5] нами была предложена модель заселения таких ловушечных состояний при фотовозбуждении „кремниевого ядра“ посредством реализации электронного Оже-процесса, протекающего в условиях пространственного ограничения на транспорт носителей, т.е. активационным образом. В частицах нанометровых размеров электронный Оже-процесс является доминирующим, так как его сечение W зависит от расстояния между взаимодействующими частицами R как $W \sim R^{-6}$, при $R \approx 10 \text{ nm}$ $W \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, что практически совпадает с поперечным сечением элементарной ячейки. Была предложена модель „двухтактного зарядового поршня“, движущей силой которого является электронный Оже-процесс. Действие каждого из тактов последовательно распространяется на электронную и дырочную компоненты, выталкивая их на SiO_x -оболочку с последующей локализацией на них носителей заряда [4,6]. Однако предложенная модель, с позиций которой в комплексе объяснены такие особенности свойств основной полосы излучения por-Si, как немонотонность температурной зависимости интегральной интенсивности, нелинейность люкс-интенсивностной характеристики, спектральная зависимость эффекта „усталости излучения“ и др., нуждалась в дополнительном экспериментальном подтверждении. Этой цели, а также установлению особенностей проявления локализованных состояний в одномерно нерегулярных средах и посвящена настоящая работа. Объектом исследований являлись сильноокисидированные образцы por-Si, полученные по традиционной технологии. В качестве

метода исследований было выбрано изучение спектральных зависимостей термостимулированной люминесценции (TSL) и температурных зависимостей туннельной люминесценции (TL).

1. Спектральные зависимости TSL

Общепринятым методом изучения активационного спектра ловушечных состояний является TSL. С учетом пространственной неоднородности кремниевых нанокристаллитов и для соотнесения структуры нанокристаллитов („кремниевое ядро“, периферийные оксидные оболочки SiO_x , $x \leq 2$) со структурой TSL особый интерес вызывает изучение спектрального состава TSL. Специфика таких исследований для сильноокисидированных образцов por-Si состоит в том, что, в то время как природа основной ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$) красно-оранжевой полосы в целом остается спорной, в отношении более слабой синей полосы ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) установилось практически общепринятое мнение о ее связи с дефектными состояниями в SiO_x -оболочках. Таким образом, устанавливая корреляцию между спектральным составом PL, в частности синей полосой излучения, и структурой TSL, можно не только получить свидетельство заселенности ловушечных состояний в SiO_x -оболочке при фотовозбуждении „кремниевого ядра“, но и определить их энергию активации E_A .

В настоящей работе мы не будем обсуждать методические особенности таких измерений, поскольку они детально описаны в работах [3,6]. Отметим только, что исследования спектральных зависимостей TSL велись в двух режимах: линейного нагрева при постоянной скорости 0.15 K/s и фракционного термовысвечивания. На рис. 1 приведены результаты таких измерений. Не останавливаясь на деталях (они также подробно изложены в работах [3,6]), отметим главное: однозначную генетическую связь основной ($\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$) полосы PL с широкой компонентой TSL ($\sim 90 \text{ K}$) и связь синей полосы PL ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) с узким дублетом (25 K) TSL. Последнее свидетельствует о заселенности ловушечных состояний в оксидных оболочках при возбуждении „кремниевого ядра“. Сделанный вывод независимо подтверждается данными работы [7], в которой при изучении температурной зависимости кинетики затухания синей полосы обнаружено, что при понижении температуры от комнатной до гелиевой, начиная примерно с 30 K , кроме основной наносекундной компоненты пороговым образом появляется и миллисекундная компонента кинетики затухания. На основании ряда независимых аргументов авторы [7] также связывают природу появления миллисекундной составляющей с проявлением мелких ($\sim 25\text{--}30 \text{ K}$) ловушечных состояний в периферийных оксидных слоях. Все это подтверждает высказанную ранее гипотезу о реализации эффекта „двухтактного зарядового поршня“ [4,5].

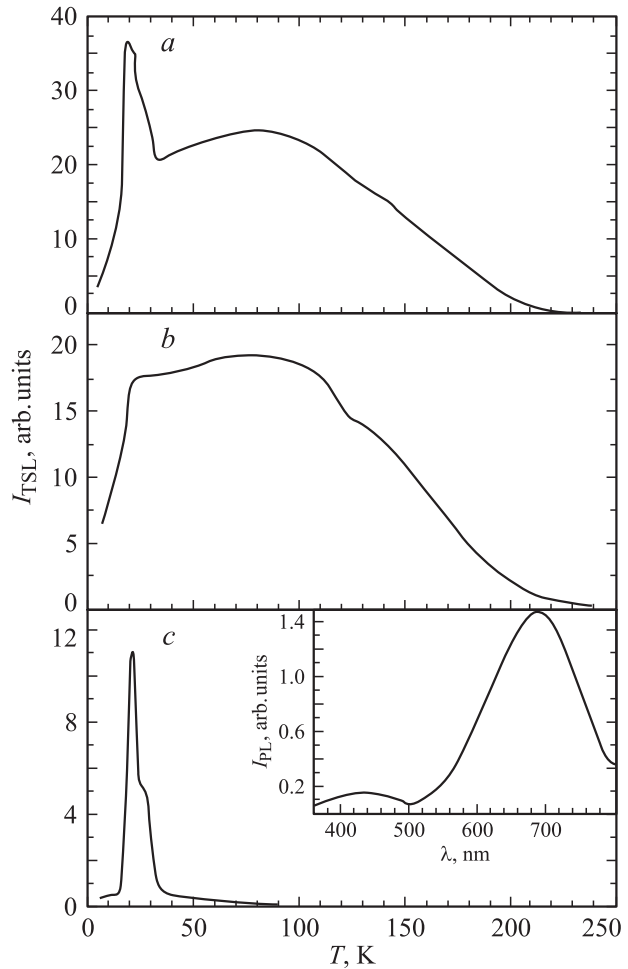


Рис. 1. Спектральные зависимости TSL для сильноокисидированных образцов por-Si . *a* — для суммарного спектра PL; *b* — для области PL с $\lambda > 640 \text{ nm}$; *c* — для области PL с $\lambda < 580 \text{ nm}$. На вставке показан типичный спектр PL por-Si .

Существует также особенность TSL, свойственная и красно-оранжевой полосе PL. Она заключается в чрезвычайно большой ширине высокотемпературной компоненты TSL, свидетельствующей о большой дисперсии E_A . Зависимость от температуры величины E_A легко получить на основании приведенных на рис. 1 экспериментальных результатов с использованием алгоритмов, описанных в работах [3,5]. Такая зависимость показана на рис. 2. Отметим, что предельное значение $E_A \approx 0.3 \text{ eV}$ примерно отвечает полуширине красно-оранжевой полосы PL. Для установления природы столь широкого спектра энергии активации ловушечных состояний, генетически связанных уже с „кремниевым ядром“, было рассмотрено несколько вариантов моделей. Не перечисляя всех, остановимся на наиболее реалистической, связанной с еще одним видом структурной неоднородности por-Si — волнистостью структуры отдельных кремниевых нитей. Из анализа многочисленных структурных исследований por-Si следует, что перепады толщины в пределах одной кремниевой нити

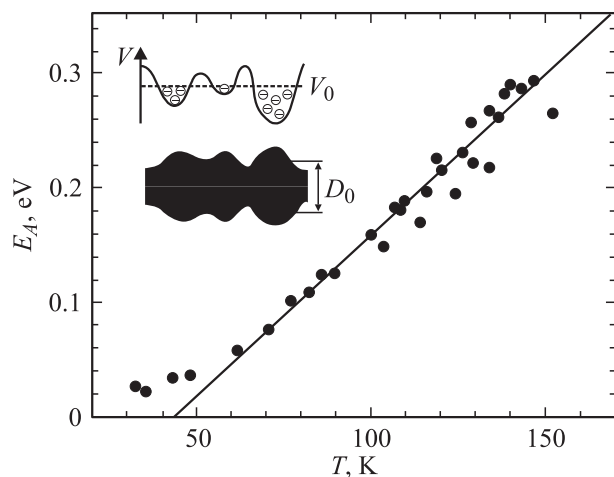


Рис. 2. Температурная зависимость средней энергии активации (E_A) ловушечных состояний. Вставки иллюстрируют происхождение „топологических ловушек“ в кремниевых нитях при флуктуациях их диаметра D_0 .

весьма значительны, нерегулярны и наблюдаются на участках различной протяженности. С учетом известного выражения, связывающего энергию электронных возбуждений с размерами кристаллитов в направлении оси размерного квантования, отмеченные структурные особенности кремниевых нитей должны способствовать возникновению одномерной флуктуационной составляющей внутрикристаллического потенциала, ямы которого при определенных параметрах могут рассматриваться как „топологические ловушки“ (см. вставки на рис. 2). В этом случае дисперсия значений $E_A = 0.3$ eV могла бы отражать значительный разброс в толщинах кремниевой нити на различных ее участках. И хотя такой разброс размеров в пределах как одной кремниевой нити, так и их ансамбля действительно существует, предложенную модель следовало рассматривать только как гипотезу. Выяснить, насколько она обоснована, нам помогли исследования температурной зависимости ТЛ и их анализ, проведенный в рамках подходов, развиваемых в различных авторских коллективах.

2. Температурные зависимости ТЛ

Рекомбинация носителей заряда, которая происходит вследствие реализации туннельных (подбарьерных) переходов, сопровождается излучением света, называемым туннельной люминесценцией. Типичным для такого излучения кроме очень низкой интенсивности является беккерелевский (т.е. $I_{lum} \sim t^{-\beta}$, где $\beta \sim 1$) характер затухания. Кинетика ТЛ измерялась нами после прекращения фотовозбуждения образцов с временами задержки от 1 до 1000 с и временем накопления сигнала ~ 1 с. Изучалось также влияние температуры (в диапазоне изменения последней от 4.2 до 300 К) на кинетические зависимости ТЛ. Детально эти результаты описаны в

работах [4,5]. Далее мы остановимся только на новых моментах. На рис. 3 изображена зависимость беккерелевского коэффициента затухания от температуры $\beta(T)$, восстановленная по данным упомянутых работ. Обращает на себя внимание ее немонотонный характер. Нами были предприняты попытки объяснить указанную немонотонность в рамках различных теоретических подходов, учитывающих и туннельный транспорт в ансамбле локализованных состояний. Наиболее перспективными для качественного объяснения зависимости $\beta(T)$ нам представлялись подходы, развиваемые в группах Гольданского [8] и Архипова [9]. Сущность подходов состоит в следующем. Все центры локализации носителей заряда следует разделять на два типа. К первому типу относятся такие центры, расстояния между которыми не допускают возможности транспорта между ними. Это типичные ловушки, т.е. каналы стока зарядов. Другой тип центров предполагает, что расстояния между ними допускают такую возможность. В группе Гольданского такие ансамбли получили название „диффузионных кластеров“. При этом, как следует из работ [8,9], в зависимости от природы и меры разупорядочения среды возможны два вида электронного транспорта: типичный „прыжковый“ (между изолированными центрами) [8] и механизм „многократного перезахвата“ [9]. Сущность второго заключается в том, что под влиянием термоактивированного прыжка носитель из ловушечного состояния переходит в близлежащее „зонное состояние“ и диффузионно движется до достижения точки пространства, в которой перезахватывается другой ловушкой, снова термоактивационно переходит в „зонное состояние“, перезахватывается в другой точке пространства ловушкой и т.д. Такой вид транспорта называется дисперсионным, или негауссовской диффузией. Именно с учетом возможности перезахвата носителей в работе [8] получено выражение для беккерелевского коэффициента затуха-

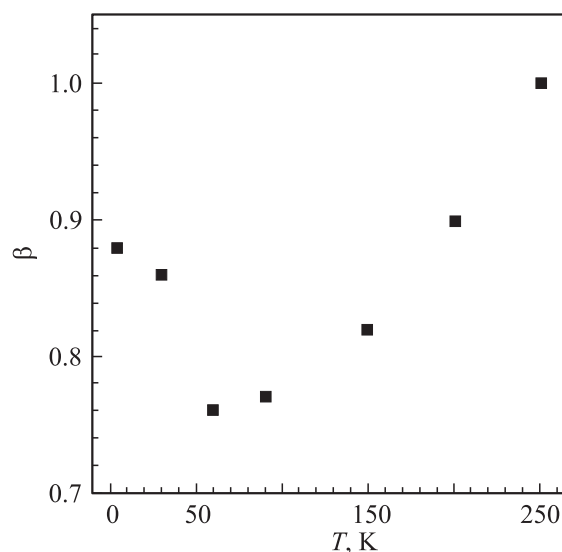


Рис. 3. Температурная зависимость беккерелевского коэффициента затухания β .

ния, с помощью которого можно объяснить немонотонность зависимости $\beta(T)$. Применяя описанную выше модель к rog-Si со свойственными ему нерегулярностями структуры кремниевых нитей (см. вставки на рис. 2), можно предположить, что в качестве изолированных ловушечных центров могут выступать очень короткие утолщения кремниевых нитей („топологические ловушки“), а в качестве „зонных состояний“ — протяженные, постоянные по толщине области кремниевых нитей. Процессы многократного перезахвата носителей между этими областями и могут быть причиной показанной на рис. 3 немонотонности $\beta(T)$. Сделанный вывод находится в удовлетворительном качественном согласии с выводом о влиянии „топологических ловушек“ на структуру TSL. Однако он нуждается в более строгом теоретическом описании.

Таким образом, в настоящей работе получены результаты, подтверждающие гипотезу „двухтактного зарядового поршня“, движущей силой которого является электронный Оже-процесс, протекающий в условиях пространственного ограничения на транспорт носителей заряда в кремниевых наночастицах. Эффект объясняет активационный характер локализации носителей заряда на ловушках оксидных оболочек и накопление заряда на последних.

Отмечены особенности проявления „одномерной“ локализации носителей на „топологических ловушках“ в TSL и TL.

Список литературы

- [1] E. Cohen, M.D. Sturge. *Phys. Rev. B* **15**, 3, 1039 (1977).
- [2] S. Permodorov, A. Resznitsky, S. Verbin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **113**, 2, 589 (1982).
- [3] И.В. Блонский, В.Н. Каратаев, Д.Д. Колендрицкий, Д.В. Корбутяк, А.В. Трощенко. *ФТТ* **34**, 10, 3256 (1992).
- [4] И.В. Блонский, М.С. Бродин, А.Ю. Вахнин, А.Я. Жугаевич, В.Н. Кадан, А.К. Кадащук. *ФНТ* **28**, 8/9, 978 (2002).
- [5] И.В. Блонский, М.С. Бродин, А.Ю. Вахнин, А.Я. Жугаевич, В.Н. Кадан, А.К. Кадащук. *Микросистемная техника* 2, в печати (2003).
- [6] I.V. Blonskyu, M.S. Brodyn, A.Yu. Vakhnin, V.M. Kadan, A.K. Kadashchuk. *Phys. Lett. A* **279**, 391 (2001).
- [7] A. Kux, D. Kovalev, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1, 49 (1995).
- [8] Yu.A. Berlin, N.I. Chekunaev, V.I. Goldanskii. *J. Chem. Phys.* **92**, 12, 7540 (1990).
- [9] V.I. Arkhipov, V.R. Nikitenko, A.I. Rudenko. *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov* **21**, 4, 1125 (1987).