

О механизме излучения в красной полосе фотолюминесценции пористого кремния

© В.Ф. Агеян, А.Ю. Степанов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 20 марта 2003 г.)

В пористом кремнии (ПК) наблюдается несколько полос излучения, спектральное положение и интенсивность которых зависят от условий приготовления ПК, его обработки и последующей истории. Исследована полоса излучения ПК с максимумом около 1.8 eV, которую обычно относят к собственному излучению кремниевых нанокристаллов. Показано, что температурное изменение кинетики излучения в интервале 80–300 К имеет сложный характер и заметно зависит от точки на контуре полосы. Температурные свойства затухания фотолюминесценции в полосе 1.8 eV определяются скоростью электронно-дырочной рекомбинации в пределах одного нанокристалла и каскадными переходами носителей заряда из малых нанокристаллов в большие с понижением энергии.

Работа частично поддержана грантом Минобразования РФ Е 02-3.4-426.

В многочисленных исследованиях установлено, что спектральный состав фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) сильно зависит от режима изготовления материала, его последующей обработки, условий и длительности хранения (см., например [1–5]). Относительно происхождения отдельных полос ФЛ ПК до сих пор нет единого мнения. Большинство авторов сходятся на том, что медленно затухающая полоса в видимой области спектра (так называемая *S*-полоса) соответствует излучению собственного кристаллического кремния в условиях квантового ограничения [6–10]. В полупроводниковых нанокристаллах электроны и дырки сближены значительно сильнее, чем в объемных кристаллах, вследствие чего обменное взаимодействие увеличивается во много раз. Благодаря этому обменное расщепление электронных уровней в нанокристаллах кремния способно сильно влиять на температурную зависимость кинетики *S*-полосы [10,11]. Согласно расчетам [11–14] обменное расщепление в нанокристаллах, образующих ПК, может быть более 10 meV, так что при низких температурах кинетика люминесценции целиком зависит от свойств нижней компоненты обменного дублета — триплетного уровня. В этом случае время τ затухания ФЛ является большим благодаря метастабильности триплетного уровня. Из хорошего совпадения экспериментальных зависимостей $\tau(T)$ для *S*-полосы с теоретическим расчетом обменного расщепления для нанокристаллов кремния в ряде работ был сделан вывод о незначительности вклада каскадных переходов в формирование *S*-полосы при низких температурах. Следует, однако, обратить внимание на то, что согласие экспериментальных измерений кинетики ФЛ ПК с расчетами достигалось и для других моделей. В работе [15] медленное затухание *S*-полосы описано расширенной экспоненциальной функцией, учитывающей прыжковый характер движения носителей на поверхности кремниевого нанокристалла, кроме того, существуют доводы в пользу эффективной туннельной миграции электронов и дырок

между нанокристаллами в интервале 70–300 К [16]. В настоящей работе исследованы особенности температурной и спектральной зависимости кинетики *S*-полосы ПК в интервале от 70 К до комнатной температуры.

Образцы ПК с пористостью около 70% получены методом анодного травления кристаллического кремния [4] и хранились длительное время в обычных атмосферных условиях. ФЛ возбуждались непрерывным аргоновым лазером с энергией квантов 2.41 eV или импульсами азотного лазера с энергией квантов 3.68 eV, длительностью импульсов 5 ns и частотой их повторения 100 Hz. Интенсивность импульсного возбуждения составляла около $10^4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, спектры регистрировались с помощью спектрометра ДФС-12 и интегратора Voxcar.

При непрерывном возбуждении аргоновым лазером при комнатной температуре *S*-полоса в наших образцах имеет положение максимума 1.8 eV и полуширину 0.35 eV, которые мало изменяются в исследованном температурном интервале. В спектрах с импульсным возбуждением при наносекундных задержках преобладает более коротковолновое излучение, характерное для релаксированных образцов ПК и относящееся к окислам и, возможно, к другим соединениям кремния [17–20], но при микросекундных задержках в спектре остается лишь *S*-полоса. В случае импульсного возбуждения с последующей регистрацией сигнала в течение $50 \mu\text{s}$ *S*-полоса симметрична при комнатной температуре, при 77 К усиливается ее высокоэнергетическое крыло (рис. 1). Мы подробно исследовали зависимость $\tau(T)$ для трех значений энергии, соответствующих крыльям и максимуму *S*-полосы (рис. 2). Поскольку минетика ФЛ может быть сложной и не описываться одной экспонентой, за τ принималось характерное время затухания, соответствующее уменьшению интенсивности ФЛ в e раз. На рис. 2 видно, что излом с плато наблюдается на каждой из трех зависимостей, но в разных температурных областях. Температура T_c , соответствующая излому, на зависимостях $\tau(T)$, определяется динамикой

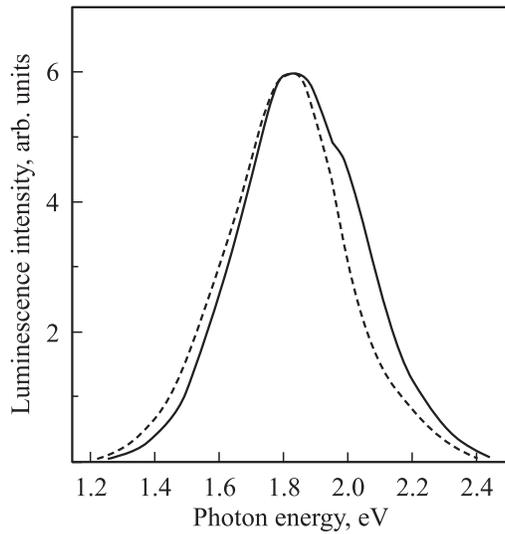


Рис. 1. *S*-полоса в фотолюминесценции ПК при импульсном возбуждении и регистрации спектра в течение последующих 50 мс при комнатной температуре (штриховая линия) и при 77 К (сплошная линия).

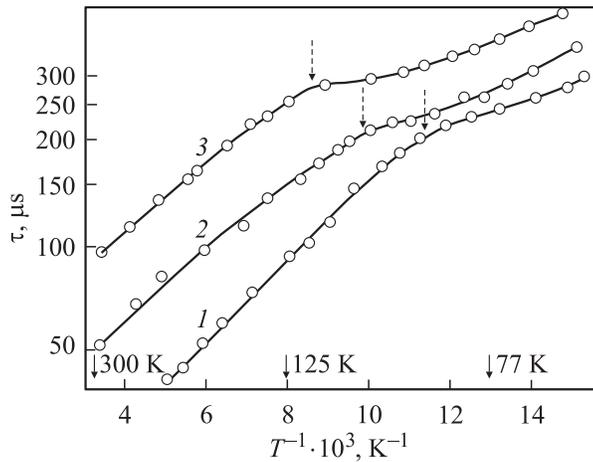


Рис. 2. Температурная зависимость времени затухания τ фотолюминесценции пористого кремния на высокоэнергетическом крыле (1), в максимуме (2) и на низкоэнергетическом крыле (3) *S*-полосы. Штриховыми стрелками отмечены значения $1/T_c$, соответствующие резким изменениям зависимостей $\tau(T)$.

рекомбинации в нанокристалле и каскадными переходами носителей с понижением энергии из меньших нанокристаллов в большие. Эти механизмы существенно зависят от размеров нанокристаллов. Точка излома и плато смещаются в сторону высоких температур, когда энергия фотонов, для которых регистрируется кинетика, сдвигается в сторону меньших энергий. Этот результат можно объяснить тем, что быстрое температурное уменьшение τ при $T > T_c$ в большой степени определяется уходом носителей в более крупные нанокристаллы вследствие усиления каскадных процессов.

Такие процессы наиболее эффективны для носителей, находящихся в малых нанокристаллах (высокоэнергетическое крыло *S*-полосы). Плавное уменьшение τ при нагревании образца в более низкотемпературном интервале определяется увеличением популяции верхней (синглетной) компоненты обменного дублета. При высоких температурах характерное время затухания электронно-дырочной люминесценции уменьшается вследствие усиления безызлучательной релаксации.

Кинетические кривые, полученные в разных точках контура *S*-полосы, подтверждают эти соображения. Затухание на низкоэнергетическом крыле при $T = 77$ К описывается одной экспонентой, характеризующей кинетику электронно-дырочной рекомбинации, тогда как на высокоэнергетическом крыле кинетическая кривая содержит дополнительный вклад (рис. 3), который, видимо, определяется каскадным уходом носителей с пониже-

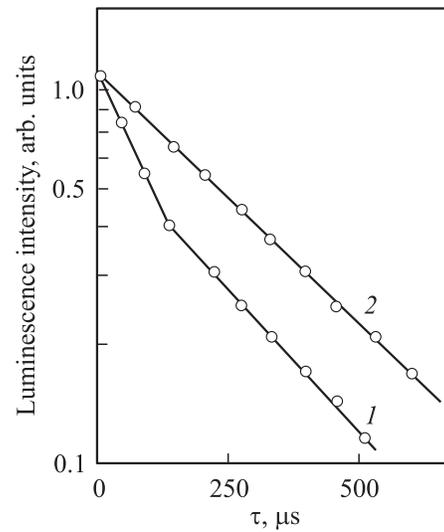


Рис. 3. Кинетика затухания фотолюминесценции ПК в максимуме 2.1 eV (2) и на низкоэнергетическом крыле около 1.6 eV (1) *S*-полосы при 77 К.

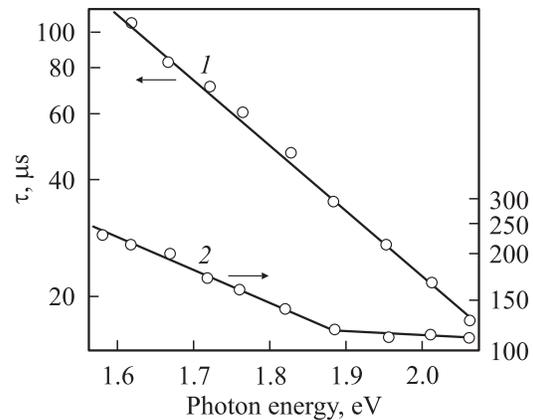


Рис. 4. Спектральная зависимость времени затухания τ фотолюминесценции пористого кремния по контуру *S*-полосы для 300 (1) и 77 К (2).

нием энергии. Зависимость $\tau(E)$ по контуру S -полосы при комнатной температуре является линейной (рис. 4). Более сложное поведение τ по контуру при 77 К с резким изменением около 1.9 eV свидетельствует о том, что относительный вклад указанных выше факторов в излучательную рекомбинацию при низкой температуре сильно отличается для разных точек S -полосы.

Список литературы

- [1] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, G. Bomchil. *Surf. Sci.* **254**, 1–3, 195 (1991).
- [2] L.T. Canham, W.Y. Leong, T.I. Cox., M.I.J. Beale, N.J. Nash, P. Calcott, D. Brumhead, L.L. Taylor, K.J. March. *Proceedings of the 21st Int. Conf. on Physics of Semiconductors / Ed. by P. Jiang, H.Z. Zhang. World Scientific, Singapore (1993). P. 1423.*
- [3] В.Ф. Агекян, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Д.С. Полоскин, А.Д. Ременюк, Ю.А. Степанов. *ФТП* **33**, 12, 1962 (1999).
- [4] В.Ф. Агекян, А.М. Апрелев, Р. Лайхо, Ю.А. Степанов. *ФТТ* **42**, 8, 1393 (2000).
- [5] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах. *ФТП* **31**, 8, 908 (1997).
- [6] S. Guha, G. Hendershot, D. Peeples, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 5, 613 (1994).
- [7] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uehara, S. Ushiroda. *Surf. Sci.* **363**, 423 (1996).
- [8] A.G. Gullis, L.T. Canham. *Nature* **333**, 6342, 335 (1991).
- [9] G.D. Sanders, Yia-Chung Chang. *Phys. Rev. B* **45**, 16, 9202 (1992).
- [10] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 3, 909 (1997).
- [11] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Phys. Condens. Matter.* **5**, 7, L91 (1993).
- [12] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Lumin.* **57**, 1, 257 (1993).
- [13] L. Pavesi, M. Ceschini. *Phys. Rev. B* **48**, 23, 17 625 (1993).
- [14] G. Mauckner, K. Tronke, T. Baier, T. Alter, R. Sauer. *J. Appl. Phys.* **75**, 8, 4167 (1994).
- [15] Y. Kanemitsu, T. Ogava. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1, 1163 (1996).
- [16] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima. *Phys. Rev. B* **49**, 16, 11 005 (1994).
- [17] L.T. Canham, A. Loni, P.D.J. Calcott, A.J. Simons, C. Reeves, M.R. Houlton, J.P. Newey, K.J. Nash, T.I. Cox. *Thin Solid Films* **276**, 1, 112 (1996).
- [18] В.Ф. Агекян, А.А. Лебедев, Ю.В. Рудь, Ю.А. Степанов. *ФТТ* **38**, 12, 2994 (1996).
- [19] L. Tsybeskov, Yu.V. Vandychev, P.M. Fauchet. *Phys. Rev. B* **49**, 11, 7821 (1994).
- [20] N. Chiodini, F. Meinardi, F. Mozzaroni, A. Paleari, R. Scotti, D. Di Martino. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 22, 3209 (2000).