

## О РЕКОМБИНАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, Е. А. Константинова, С. А. Петрова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899, Москва, Россия  
(Получена 14 мая 1993 г. Принята к печати 16 июня 1993 г.)

Исследована зависимость фотолюминесцентных свойств пористого кремния от условий получения, температуры и окружающей среды. Результаты объясняются модификацией электронного спектра вследствие квантового размерного эффекта и конкуренцией излучательной и безызлучательной рекомбинаций в наноструктурах пористого кремния. Соотношение между каналами рекомбинации изменяется в сторону безызлучательной рекомбинации с увеличением характерных размеров кластеров в пористом слое. Это проявляется в экспериментально наблюдаемых изменениях интенсивности и спектра люминесценции, являющейся суперпозицией излучения от кремниевых структур различных размеров.

1. Как известно, монокристаллический кремний (*c*-Si) характеризуется излучательной рекомбинацией с весьма низкой эффективностью (<0.0001%) в ИК диапазоне ( $h\nu = 1.1$  эВ), что препятствует созданию на его основе оптоэлектронных приборов. Одним из путей повышения вероятности излучательной рекомбинации является формирование структур с пониженной размерностью (квантовых точек, нитей, сверхрешеток), для которых наблюдается существенная модификация электронного спектра по сравнению с *c*-Si. Достаточно простым способом получения кремниевых наноструктур является электрохимическая обработка *c*-Si в растворе плавиковой кислоты, приводящая к образованию пористого слоя толщиной порядка нескольких мкм [1]. Непротравленные участки кремния представляют собой структуру в виде нитей сферической или другой формы кластеров с характерными размерами в несколько нм и больше [2]. Именно в такой системе была обнаружена фотолюминесценция (ФЛ) в видимом диапазоне [3]. Однако интенсивное изучение излучательных характеристик пористого кремния (ПК) началось лишь после опубликования известной статьи Кэнхэма [4], в которой эффективная ФЛ в ПК интерпретируется на основе квантово-размерных эффектов.

2. В последующих работах был выдвинут ряд альтернативных объяснений значительной модификации оптических характеристик Si при электрохимической обработке, базирующихся на предположениях о поверхностной природе видимого излучения. В частности, предполагалось, что эмиссия света происходит в слое аморфного гидrogenизированного кремния ( $\alpha = \text{Si} : \text{H}$ ) на поверхности пор [5, 6], в поверхностной молекулярной фазе типа силоксена [7] или гидридных групп [8]. Во всех этих моделях ключевую роль играют атомы водорода. Однако в ряде экспериментов было показано, что окисление ПК, при котором значительная часть атомов H замещается на кислород, ведет к разгоранию ФЛ [9, 10]. Это ставит под сомнение правомерность выдвинутых авторами [5–8] моделей.

3. На наш взгляд, большинство известных опытных данных может быть интерпретировано в рамках модели, предполагающей, что излучение света происходит в наноструктурах кремния. Расчет [11, 12], выполненный для

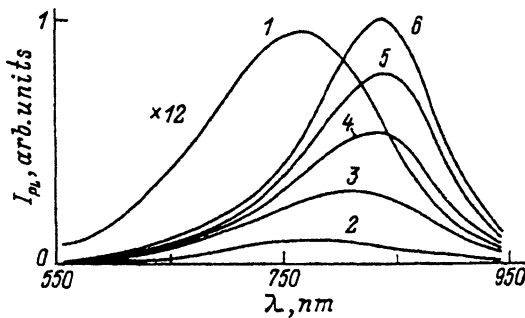


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов А. Температура  $T$ , К: 1, 2 — 300, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 100, 6 — 80.

квантовых нитей с квадратным сечением, ориентированных в направлении (001), показывает, что такие объекты характеризуются прямыми энергетическими зонами. Наблюдаемый спектр ФЛ ( $h\nu = 1.4 \div 2.2$  эВ) соответствует поперечному размеру нитей  $L$  от 3.0 до 1.5 нм [11]. Из расчета [11] также следует возможность существования экситонных состояний с энергиями связи  $E_{\text{exc}}$  от 60 до 140 мэВ для  $L = 3.0 \div 1.5$  нм. Указанные энергии существенно выше, чем для *c*-Si, и свидетельствуют о возможности образования экситонов уже при комнатной температуре. Излучательные времена жизни экситонов изменяются от  $\tau_{\text{exc1}} = 160$  до  $\tau_{\text{exc2}} = 4$  мкс для  $L = 3.0 \div 1.5$  нм и слабо зависят от температуры [11]. С учетом существующего распределения пор, а следовательно, и квантовых нитей по сечению [13] модель объясняет значительную ширину линии ФЛ ПК, являющуюся суперпозицией вкладов нанокластеров различного сечения, а также наблюдаемое уменьшение времени спада ФЛ с ростом  $h\nu$  [14]. Понимая оценочный характер количественных результатов расчета параметров экситонов в ПК, мы воспользуемся полученными в [11] тенденциями, характеризующими связь  $\tau_{\text{exc}}$  и  $L$ .

4. Помимо излучательного канала рекомбинации неравновесных носителей заряда существует и безызлучательный. Вклад последнего необходимо учитывать при интерпретации данных по влиянию различных обработок ПК на его люминесцентные свойства [9]. На основании приведенных далее наших экспериментальных данных о температурной зависимости ФЛ и ее деградации в различных средах можно сделать вывод, что наиболее заметно влияние безызлучательного канала проявляется для достаточно «толстых» нитей с относительно большими  $\tau_{\text{exc}}$ . По-видимому, выполняется соотношение  $\tau_{\text{exc1}} > \tau_{\text{nr}} \gg \tau_{\text{exc2}}$ , где  $\tau_{\text{nr}}$  — время безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

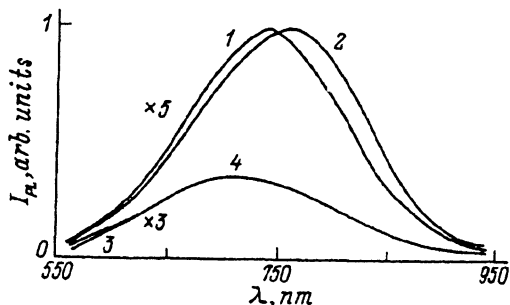


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов С (1, 2) и D (3, 4) при температурах, К: 300 (1, 3) и 80 (2, 4).

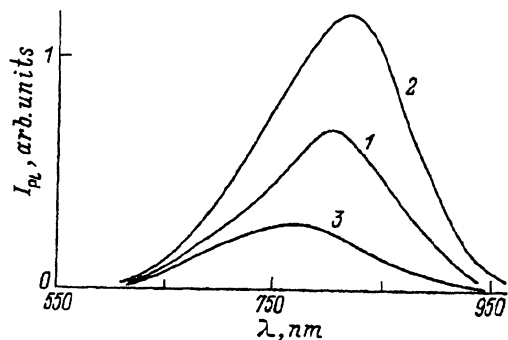


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции свежеприготовленных образцов *B* в вакууме (1) и выдержанных при засветке аргоновым лазером в течение 1 ч в парах водных (2) или на воздухе (3) при температуре  $T = 300$  К.

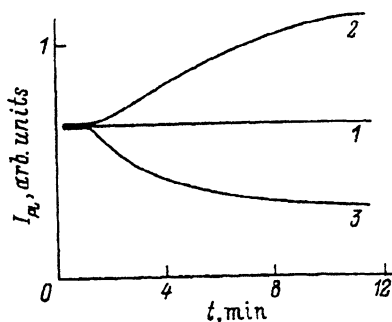


Рис. 4. Зависимости интенсивности фотолуминесценции свежеприготовленных образцов *B* от времени при выдержке в вакууме (1), в парах воды (2) и на воздухе (3) при температуре  $T = 300$  К.  $\lambda = 750$  нм.

Исследовались четыре типа образцов. Поверхности (100) монокристаллов *p*-Si с удельным сопротивлением 0.1 (образцы *A*) и 0.007 Ом·см (образцы *B*) формировались путем анодной обработки в 24%-ном водном растворе HF при плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 и 2 мин соответственно. Часть образцов типа *A* дополнительно выдерживалась в концентрированной HF (40%) без освещения в течение 1 (образцы *C*) и 3 ч (образцы *D*). Спектры ФЛ записывались при 80 ÷ 300 К. Для возбуждения ФЛ использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 488$  нм). Предварительные эксперименты показали, что тепловым эффектом лазерного луча можно пренебречь при интенсивности  $I \leq 200$  мВт/см<sup>2</sup>, поэтому во всех опытах величина  $I$  не превышала этого значения. Эксперименты проводились в вакууме ( $10^{-3} \div 10^{-4}$  Па), на воздухе или в парах воды ( $10^3$  Па).

Согласно литературным данным, при 300 К мы наблюдали ФЛ, характеризующую широкий спектр (ширина полосы  $\Delta \sim 100$  нм), с максимумом при  $\lambda_{\max} = 765$  (образцы *A*), 730 (образцы *C*) и 710 нм (образцы *D*) (рис. 1, 2). Данные опыты проводились в вакууме, соотношение интенсивностей ФЛ  $I_{PL}$  для образцов *A*, *C* и *D* было 1:3:1. Такое соотношение представляется вполне естественным с точки зрения обсуждаемой модели. Как известно [4], обработка в HF ведет к уменьшению сечения кремниевых остатков, и в соответствии с расчетом [11] происходит сдвиг линии ФЛ в сторону меньших  $\lambda_{\max}$  и уменьшение  $\tau_{\text{exc}}$ . Для образца *D* падение интенсивности по сравнению с образцом *C*, очевидно, обусловлено уменьшением самой фазы ПК с ростом степени пористости.

Обсудим теперь температурную зависимость параметров ФЛ. Охлаждение наших образцов (рис. 1, 2) приводило к росту интенсивности ФЛ и смещению  $\lambda_{\max}$  в область больших значений. Оба эффекта были наиболее заметны для образцов *A* и менее выражены для образцов *B* и *C*. Мы считаем, что наблюдаемые изменения параметров ФЛ главным образом связаны с температурной зависимостью эффективности безызлучательной рекомбинации. Этот канал, как правило [15], подавляется при охлаждении образца и, если справедливо предположение, что  $\tau_{\text{nr}} \leq \tau_{\text{exc}}$  для нанокластеров относительно большого сечения, то вклад таких кластеров в полосу ФЛ должен расти с понижением температуры. Для слоев ПК с относительно тонкими нитями (образцы *C* и *D*)  $\tau_{\text{nr}} > \tau_{\text{exc}}$  и температурные изменения интенсивности ФЛ и  $\lambda_{\max}$  для них незначительны (ср. рис. 1 и 2).

Перейдем к анализу данных по деградации ФЛ. Эти измерения выполнялись при 300 К на образцах В, исходный спектр ФЛ которых представлен на рис. 3, кривая 1. В вакууме интенсивность ФЛ практически не изменялась со временем (рис. 4, кривая 1). Влияние освещения на воздухе и в парах воды на параметры ФЛ было прямо противоположным. В первом случае наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ, а также смещение  $\lambda_{\max}$  в сторону меньших значений (см. 3, 4). В парах воды освещение ПК приводило к разгоранию ФЛ и росту  $\lambda_{\max}$ . По-видимому, в зависимости от среды происходит генерация (воздух) или «залечивание» (пары воды) центров безызлучательной рекомбинации носителей заряда. В соответствии с развиваемыми нами представлениями это неизбежно должно приводить к наблюдаемым изменениям в форме линии ФЛ.

Имеющиеся данные пока не позволяют сделать определенные выводы о химической природе влияния среды на параметры центров безызлучательной рекомбинации. Однако можно утверждать, что деградация ФЛ на воздухе и в кислороде при освещении не аналогична темновому окислению ПК, так как мы отмечали заметный рост интенсивности ФЛ образцов ПК после выдержки их в течение нескольких месяцев на воздухе без освещения.

Работа финансировалась по программе «Университеты России».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] R. L. Smith, S. D. Collins. J. Appl. Phys., 70, R1 (1992).
- [2] M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin. Appl. Phys. Lett., 46, 86 (1985).
- [3] C. P. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Penrson, R. Greef. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 17, 6535 (1984).
- [4] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1991).
- [5] S. M. Prokes, J. A. Freitas, P. C. Seanson. Appl. Phys. Lett., 60, 3295 (1992).
- [6] Y. Mochizuki, M. Mizuta, Y. Ochiai, S. Matsui, N. Ohkubo. Phys. Rev. B, 46, 12313 (1992).
- [7] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stuzmann, J. Weber, M. Cardona. Sol. St. Commun., 81, 307 (1992).
- [8] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, J. M. White. Appl. Phys. Lett., 59, 2814 (1991).
- [9] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch. Appl. Phys. Lett., 61, 943 (1992).
- [10] M. Yamada, K. Kondo. Japan. J. Appl. Phys., 31, L993 (1992).
- [11] G. D. Sanders, Y. C. Chang. Phys. Rev. B, 45, 9202 (1992).
- [12] F. Buda, J. Kohanoff, M. Parinello. Phys. Rev. Lett., 69, 1272 (1992).
- [13] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino. Appl. Surf. Science. 41/42, 604 (1989).
- [14] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. M. Muchs, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay, T. D. Harris. J. Appl. Phys., 71, 2403 (1992).
- [15] В. Н. Абакумов, А. А. Пахомов, И. Н. Ясиевич. ФТП, 25, 1489 (1991).

Редактор Л. В. Шаронова