

# Рекомбинация автолокализованных экситонов в нанокристаллах кремния, сформированных в оксиде кремния

© К.С. Журавлев<sup>¶</sup>, А.Ю. Кобицкий

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 27 марта 2000 г. Принята к печати 18 апреля 2000 г.)

Впервые экспериментально изучена кинетика фотолюминесценции и стационарная фотолюминесценция нанокристаллов кремния, сформированных в матрице SiO<sub>2</sub> имплантацией ионов кремния, в диапазоне от температуры жидкого гелия до комнатной. Обнаружено резкое увеличение времени затухания и одновременное гашение интенсивности фотолюминесценции при температурах ниже 70 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фотолюминесценция нанокристаллов кремния обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов, автолокализованных на границе (нанокристалл кремния)–(оксид кремния).

## 1. Введение

Обнаружение эффективной фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния в видимой области спектра при комнатной температуре [1] стимулировало широкие исследования наноструктур кремния, полученных разными методами, что обусловлено возможностью их применения в светоизлучающей оптоэлектронике. Наиболее интригующую загадку представляет природа видимой ФЛ наноструктур кремния, которая до сих пор не установлена. Для объяснения феномена видимой ФЛ предложено большое количество моделей излучательной рекомбинации [2,3]. Интерпретация люминесцентных результатов в нанокристаллах кремния, полученных методом имплантации ионов кремния, облегчается тем, что можно рассматривать только те из предложенных моделей, которые не связаны с присутствием химических загрязнений. Это рекомбинация неравновесных носителей заряда, расположенных на уровнях размерного квантования в нанокристаллах кремния [1], рекомбинация автолокализованных (self-trapped) экситонов, образованных на димерах Si–Si, расположенных на границе нанокристалла кремния с оксидом кремния [4,5], или рекомбинация в пограничном районе с оксидом кремния [6]. В работе [4] на основе полуэмпирических расчетов и расчетов из первых принципов было показано, что автолокализованные экситоны могут быть стабильными в нанокристаллах кремния достаточно малых размеров, в работе [7] исследованы различные пути фотовозбуждения таких экситонов.

В данной работе экспериментально изучены температурные зависимости времени затухания ФЛ и интенсивности стационарной ФЛ в нанокристаллах кремния, полученных методом имплантации ионов кремния в оксид кремния с последующим термическим отжигом. Совместный анализ этих зависимостей позволяет сказать, что доминирующим механизмом излучательной рекомбинации в исследованных нанокристаллах кремния является рекомбинация автолокализованных экситонов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

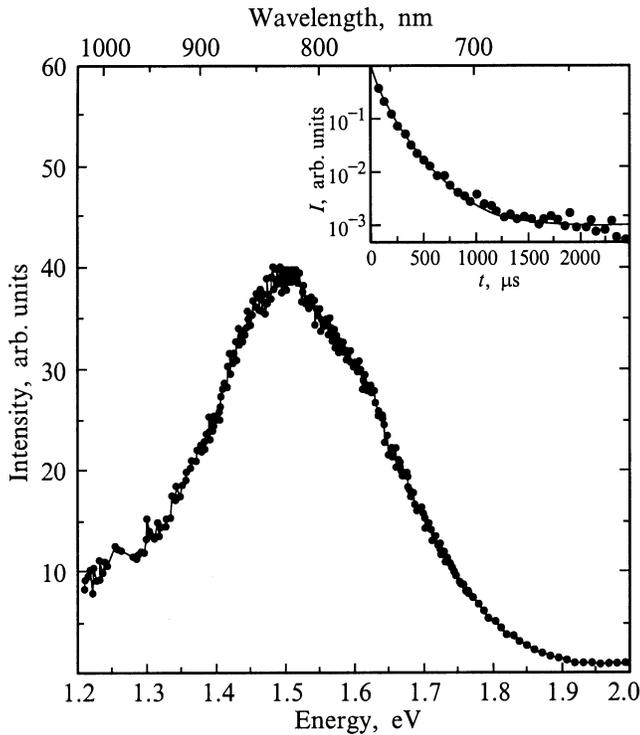
Фотолюминесцентный анализ проводился на образцах, предыдущие исследования которых [8] показали образование нанокристаллов кремния размером от 2 до 6 нм. Образцы приготавливались следующим образом. Ионы кремния с энергиями 200 и 100 кэВ имплантировались в оксид кремния толщиной 500 нм, выращенный на подложке кристаллического кремния. Доза имплантации составила  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Затем производился отжиг в течение 1 с при 1200°С и 30 мин при 400°С. Для возбуждения стационарной ФЛ использовался Ar<sup>+</sup>-лазер (длина волны 488 нм, плотность мощности возбуждения от 0.01 до 1 кВт/см<sup>2</sup>). Нестационарная ФЛ возбуждалась излучением импульсного азотного лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса 7 нс, средняя плотность мощности возбуждения 0.04 кВт/см<sup>2</sup>). Интенсивность ФЛ регистрировалась с дискретностью по времени 64 мкс. Спектр ФЛ анализировался спектрометром на основе двойного дифракционного монохроматора, оснащенного фотоумножителем, работающим в режиме счета одиночных фотонов. Температура (*T*) варьировалась в диапазоне от 4.2 до 300 К.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

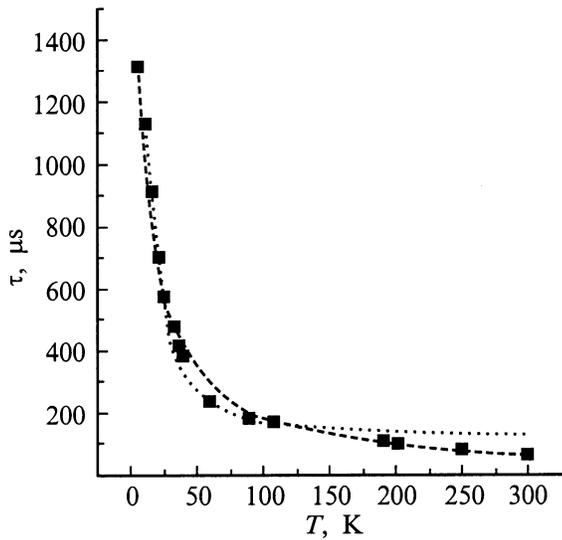
На рис. 1 приведен спектр ФЛ нанокристаллов кремния при комнатной температуре. Он представляет собой одиночную широкую полосу (ширина на полувысоте  $\sim 300$  мэВ) с максимумом около 1.5 эВ. На вставке также показана кривая затухания во времени *t* интегральной интенсивности ФЛ *I* при комнатной температуре. Видно, что форма кривой затухания носит неэкспоненциальный характер. Время затухания определялось из аппроксимации кривых затухания формулой в виде "растянутой" экспоненты:  $I(t) = I_0 \exp\{-(t/\tau)^\beta\}$ , где  $\tau$  — время затухания, а  $\beta$  — фактор дисперсии системы. При аппроксимации  $\tau$  и  $\beta$  являлись независимыми параметрами, и их значения определялись методом наименьших квадратов.

<sup>¶</sup> Факс: 007 (3832)332771

E-mail: zhur@thermo.isp.nsc.ru



**Рис. 1.** Спектр ФЛ нанокристаллов кремния. На вставке — кривая затухания интегральной интенсивности ФЛ.  $T = 300$  К.



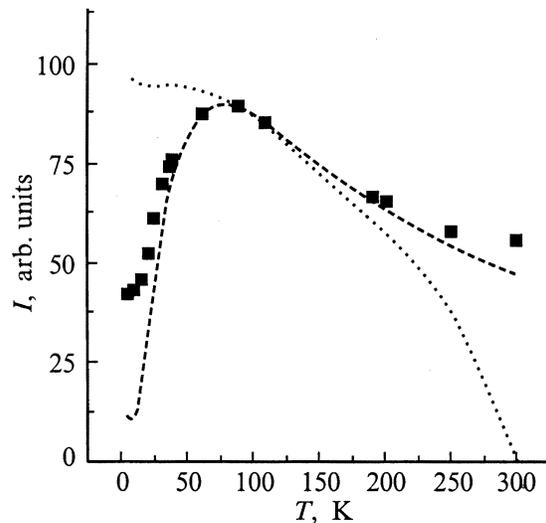
**Рис. 2.** Зависимость времени затухания ФЛ нанокристаллов кремния от температуры. Точки — экспериментальные данные. Линии — расчет в модели Калькотта (точечная) и в модели автолокализованного экситона (штриховая).

На рис. 2 представлена зависимость времени затухания  $\tau$  от температуры. На рис. 3 приведена зависимость интегральной интенсивности ФЛ  $I$  от температуры. Из рисунков видно, что с увеличением температуры до  $T = 70$  К время затухания сначала резко уменьшается

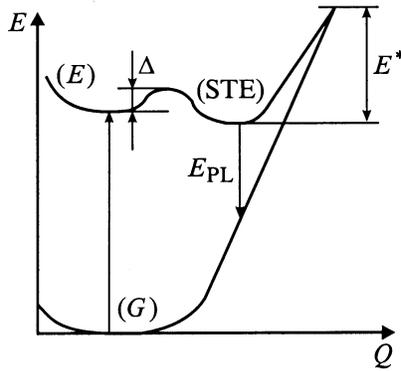
при одновременном увеличении интенсивности ФЛ. Затем при  $T > 70$  К время затухания продолжает слабо уменьшаться, при этом интенсивность ФЛ также слабо уменьшается.

Полученное поведение времени затухания от температуры качественно совпадает с аналогичной зависимостью в пористом кремнии. В работе [9] в рамках модели размерного квантования была рассмотрена рекомбинация экситона с сильным расщеплением синглетного и триплетного состояний, вызванным увеличением электрон-дырочного обменного взаимодействия в квантовых точках. Аппроксимация температурной зависимости времени затухания в этой модели дает хорошее согласие в области низких температур ( $< 150$  К), однако в области высоких температур ( $> 150$  К) наблюдается расхождение (рис. 2). В этой модели предполагалось, что доминирующим каналом рекомбинации во всем диапазоне температур является излучательная рекомбинация, тогда как безызлучательная рекомбинация не рассматривалась вообще. В работе [10] было показано, что эффективность люминесценции нанокристаллов кремния, полученных методом химического газофазного осаждения, составляет не более 1% при комнатной температуре. Оценка эффективности люминесценции наших образцов также дает величину не более нескольких процентов при комнатной температуре. При этом из рис. 3 видно, что при понижении температуры интенсивность ФЛ увеличивается не более чем в 1.5 раза. Таким образом, доминирующим каналом рекомбинации в исследованных образцах во всем диапазоне температур является безызлучательная рекомбинация.

Рассмотрим возможные каналы безызлучательной рекомбинации в модели Калькотта [9]. Во-первых, это может быть безызлучательная рекомбинация экситонов с захватом на центры безызлучательной рекомбинации,



**Рис. 3.** Зависимость интегральной интенсивности ФЛ от температуры. Точки — экспериментальные данные. Линии — расчет в модели Калькотта (точечная) и в модели автолокализованного экситона (штриховая).



**Рис. 4.** Схематическая конфигурационная диаграмма димера Si-Si на границе ⟨нанокристалл кремния⟩-⟨аморфная матрица⟩.

либо термическое разрушение экситонов с последующей безызлучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда. Во-вторых, это может быть более вероятный по сравнению с образованием экситонов процесс захвата горячих носителей на центры безызлучательной рекомбинации. Поскольку первые два процесса оказывают влияние на время рекомбинации экситона, то их вклад не может быть существенным в области низких температур, где и без учета этих процессов наблюдается хорошее согласие с экспериментом. Для объяснения низкой эффективности ФЛ необходимо учесть захват горячих носителей на центры безызлучательной рекомбинации. В работе [11] было показано, что такой процесс действительно может иметь место, и его вероятность существенно больше, чем вероятность образования экситонов. Таким образом, эффективность люминесценции будет определяться вероятностью захвата горячих носителей на центры безызлучательной рекомбинации, тогда как затухание люминесценции будет определяться более медленным процессом — рекомбинацией экситонов. Учет безызлучательной рекомбинации позволяет описать зависимость времени затухания от температуры, но, как видно из рис. 3, в этой модели не удастся описать температурную зависимость интенсивности ФЛ. Наибольшее несовпадение наблюдается в области низких температур. Таким образом, модель, предложенная Калькоттом, не позволяет объяснить одновременно температурные зависимости времени затухания и интенсивности ФЛ, а температурная зависимость времени затухания не может рассматриваться как однозначное свидетельство в пользу рекомбинации низкоразмерного экситона.

Гораздо лучшее согласие с экспериментом расчетных значений времени затухания и интенсивности ФЛ в зависимости от температуры можно получить, если применить модель рекомбинации с образованием автолокализованного экситона, теоретически рассмотренную в работах [4,7]. На рис. 4 приведена схематическая конфигурационная диаграмма димера Si-Si на границе нанокристалла. Здесь  $E$  — потенциальная энергия колебания атомов Si-Si-связи плюс энергия экситона,  $Q$  — кон-

фигурационный параметр, характеризующий смещение атомов Si-Si-связи. Основное ( $G$ ) и возбужденные ( $E$ ) состояния являются состояниями, когда экситон делокализован. Захват экситона на Si-Si-связь приводит к тому, что энергетически более выгодным становится состояние, когда атомы смещены из своего равновесного положения. Такое состояние называется автолокализованным экситоном (STE). Между возбужденным состоянием и состоянием автолокализованного экситона есть барьер  $\Delta$ , величина которого зависит от размера кристалла [4]. Из возбужденного состояния экситон может, преодолев барьер  $\Delta$ , захватиться либо на Si-Si-связь, либо на какой-нибудь центр безызлучательной рекомбинации. В свою очередь автолокализованный экситон может про-рекомбинировать либо излучательно ( $E_{PL}$ ), либо безызлучательно. Возможным механизмом безызлучательной рекомбинации автолокализованного экситона является туннелирование под барьером  $E^*$  в основное состояние (рис. 4). В работе [12] было показано, что вероятность такой рекомбинации прямо пропорциональна температуре. Общее время рекомбинации автолокализованного экситона ( $\tau_{rec}$ ) будет определяться выражением

$$\tau_{rec}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}, \quad (1)$$

где  $\tau_r$  — время излучательной рекомбинации, а  $\tau_{nr} \propto T^{-1}$  — время безызлучательной рекомбинации. Если время образования автолокализованного экситона существенно меньше, чем время его рекомбинации, то время затухания интенсивности ФЛ будет определяться только временем рекомбинации автолокализованного экситона. Из рис. 2 видно, что температурная зависимость времени затухания может быть описана формулой (1) так же хорошо, как и в модели Калькотта. Аппроксимация экспериментальной температурной зависимости времени затухания формулой (1) дает времена 2 мс и 68 мкс (при  $T = 300$  К) для излучательной и безызлучательной рекомбинации соответственно.

При низких температурах эффективность люминесценции будет определяться соотношением между вероятностью захвата экситона с возбужденного состояния на центр безызлучательной рекомбинации и вероятностью образования автолокализованного экситона. Поскольку процесс образования автолокализованного экситона является термоактивируемым, где энергией активации является высота барьера  $\Delta$  (рис. 4), то он оказывается подавленным, чем и объясняется гашение люминесценции при  $T < 70$  К. Определенная из аппроксимации температурной зависимости интенсивности ФЛ высота барьера  $\Delta$  составила 5 мэВ. При высоких температурах, когда вероятность образовать автолокализованный экситон практически не зависит от температуры, уменьшение интенсивности ФЛ определяется увеличением с температурой вероятности туннелирования под барьером  $E^*$  с последующей безызлучательной рекомбинацией, что дает хорошее согласие с экспериментальными результатами (рис. 3).

## 4. Заключение

Таким образом, в работе изучена температурная зависимость стационарной и нестационарной ФЛ нанокристаллов кремния, полученных методом имплантации ионов кремния в матрицу оксида кремния с последующим термическим отжигом. Проведен анализ полученных экспериментальных результатов в рамках моделей рекомбинации низкоразмерных экситонов, локализованных в нанокристаллах кремния, и рекомбинации автолокализованных экситонов, образованных на димерах Si–Si, расположенных на границе нанокристаллов кремния с оксидом кремния. Показано, что достаточно хорошее согласие с экспериментом дают расчеты, проведенные в рамках модели рекомбинации, учитывающей образование автолокализованных экситонов.

Данная работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 97-02-18409.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [2] G. Amato, M. Rosenbauer. *Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures*, ed. by G. Amato, C. Delerue and H.-J. Bardeleben (Amsterdam, 1997).
- [3] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [4] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2961 (1996).
- [5] K.S. Zhuravlev, A.M. Gilinsky, A.Yu. Kobitsky. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2962 (1998).
- [6] Y. Kanemitsu, S. Okamoto. *Mater. Sci. Eng. B*, **48**, 108 (1997).
- [7] M.H. Nayfeh, N. Rigakis, Z. Yamani. *Phys. Rev. B*, **56**, 2079 (1997).
- [8] G.A. Kachurin, K.S. Zhuravlev, N.A. Pazdnikov, A.F. Leier, I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, W. Scorupa, R.A. Yankov. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **127/128**, 583 (1997).
- [9] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, L91 (1993).
- [10] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, C.W. Pitt, G. Rehm. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 523 (1998).
- [11] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **48**, 11 024 (1993).
- [12] С.Д. Ганичев, И.Н. Ясиевич, В. Преттл. *ФТТ*, **39**, 1905 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## Recombination of self-trapped excitons in silicon nanocrystals fabricated in silicon oxide

K.S. Zhuravlev, A.Yu. Kobitsky

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** In the present paper photoluminescence kinetics and steady-states photoluminescence of silicon nanocrystals formed in SiO<sub>2</sub> matrix implanted by silicon ions have been experimentally studied for the first time at within the temperature range from liquid helium up to room temperature. A drastic increase of the photoluminescence decay time with a simultaneous quenching of the photoluminescence intensity were observed at the temperature lower than 70 K. The results obtained is an evidence in favour that photoluminescence of the silicon nanocrystals occur due to recombination of excitons, self-trapped at the silicon nanocrystals–silicon oxide boundary.