

03,04,09,12,13

ЭПР и люминесценция пористого кремния

© Н.Е. Демидова^{1,2}, Е.С. Демидов^{1,¶}, В.В. Карзанов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: demidov@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2020 г.

В окончательной редакции 22 октября 2020 г.

Принята к публикации 18 ноября 2020 г.

Представлены данные исследования ЭПР, фотолюминесценции (ФЛ) и токопереноса в пористом кремнии (ПК) на Si КДБ-0.3 и КЭС-0.01, окисленного термическим изохронным 10 min отжигом на воздухе при температурах $T_{\text{анн}}$ от 20 до 900°C, а также в HNO_3 с целью дальнейшего прояснения природы P_b -центров безызлучательной рекомбинации. Максимальный квантовый выход ФЛ наблюдался при химическом окислении ПК на кремнии марки КДБ-0.3. Имеет место антикорреляция интенсивности ФЛ и ЭПР P_b -центров в интервале $T_{\text{анн}} = (20-300)^\circ\text{C}$. Обнаружена немонотонная зависимость интенсивности ЭПР P_b -центров от $T_{\text{анн}}$ с минимумом около 700°C. Слабая ФЛ ПК с $T_{\text{анн}}$ около 700°C при минимуме ЭПР P_b -центров означает возникновение с отжигом других центров безызлучательной рекомбинации. Падение проводимости ПК с ростом $T_{\text{анн}}$ связано с распадом волокон Si в ПК на мелкие гранулы, сквозь которые происходит дискретное туннелирование носителей тока.

Ключевые слова: полупроводники, пористый кремний, гетеронаноструктура, фотолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс, перенос тока.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50588.228

1. Введение

Объектом многочисленных исследований, отображенных в обзорах [1,2], является наноразмерная гетероструктура — пористый кремний (ПК), который согласно [3] представляет собой трехфазную систему из волокон или гранул кремния, окруженных слоем оксида кремния и воздухом между ними. Особенно большой интерес к ПК возник в связи с обнаружением в нем видимой люминесценцией и возможным проявлением квантово-размерных эффектов. Пористый кремний обладает уникальными оптическими, люминесцентными, и электрофизическими свойствами [1,2]. Фотолюминесценция (ФЛ) ПК наблюдалась в широком диапазоне от ближнего ИК-излучения до голубого свечения [2]. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в этом материале обнаружены так называемые P_b -центры безызлучательной рекомбинации, с которыми связывают подавление красной ФЛ [2]. В настоящей работе представлены данные исследования ЭПР, ФЛ и токопереноса в ПК, окисленного термическим отжигом на воздухе при температурах до 900°C и также в водном растворе HNO_3 с целью дальнейшего прояснения природы P_b -центров.

2. Эксперимент

ПК формировался анодным травлением кристаллов Si n - и p -типа (КЭС 0.01 и КДБ 0.3) в смеси HF , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

и H_2O . Для усиления люминесцентных свойств слой ПК окислялся в 10% водном растворе азотной кислоты и затем травился в плавиковой кислоте с последующей промывкой в деионизованной воде. Высокий уровень легирования подложек выбирался для минимизации вклада области пространственного заряда в поперечный транспорт тока. Проводился изохронный окислительный 10 min отжиг образцов до 900°C. Поперечный электротранспорт определялся по виду ВАХ диодных структур In/ПК/Si с прослойкой ПК. ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 500–900 nm при возбуждении импульсным азотным лазером ИЛГИ-503 на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$, ЭПР — на спектрометре фирмы Брукер при 293 К.

3. Результаты и обсуждение

Анализ данных для плоской границы Si–SiO₂ и в различных нанокристаллах кремния в обзорах [4,5] показал несоответствия известной молекулярной модели P_b -центров. В связи с естественной поверхностной плотностью атомов кремния, по молекулярной модели, поверхностная плотность P_b -центров на границе кремний-оксид кремния должна быть $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Но на практике эта величина на 3–4 порядка меньше [6]. С точки зрения молекулярной модели, не понятно, почему P_b -центры чувствительны к изменению толщины SiO₂ и, по данным [6], пропадают при его толщине меньше 5 nm. Кроме того, при таком богатом разнообразии, ожидаемых

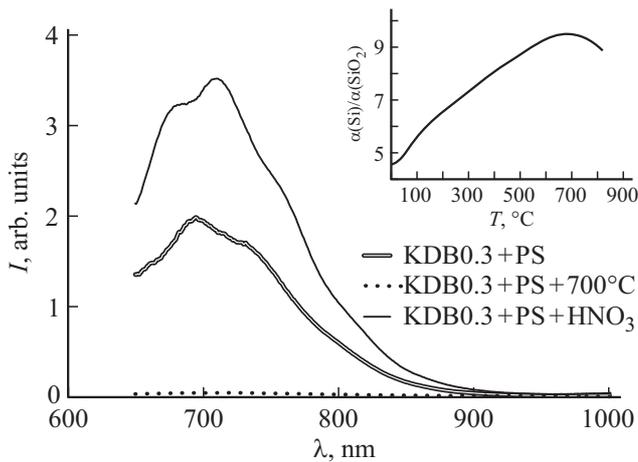


Рис. 1. Спектры ФЛ ПК на КДБ 0.3 исходного образца — KDB0.3 + PS, отожженного 10 min при 700°C на воздухе — KDB0.3 + PS + 700C, выдержанного в 10% водном растворе HNO₃ — KDB0.3 + PS + HNO₃. На вставке температурная зависимость отношения коэффициентов термического расширения α кремния и оксида кремния.

по молекулярной модели, вариантов связей, на гетерогранице Si–SiO₂ наблюдались всего один или два вида парамагнитных центров [7,8]. Поверхность кремния на гетерогранице не является атомарно гладкой. Поэтому, по молекулярной модели, не должно быть существенной разницы в ЭПР на границах с ориентацией поверхности Si (111) и (100), что противоречит эксперименту.

В [4,5] приводятся доводы, что P_b -центрами являются более делокализованные электронные состояния как в ориентированных в ПК или не ориентированных в

других гетероструктурах Si–SiO₂ нанокристаллах Si, так и вблизи плоской границы окисленного кремния. Было высказано предположение, что эти P_b -центры являются результатом сильных напряжений в кремнии и возникновением дислокаций вблизи границы с оксидом кремния при его образовании. При высокотемпературном окислительном отжиге такие напряжения должно быть особенно велики из-за окисления и увеличения напряжений при охлаждении из-за более, чем девятикратной разницы в коэффициентах термического расширения Si и SiO₂ (см. вставку на рис. 1). Согласно данным [5], оказалось, что окисление при 700°C ПК на КДБ 0.3 почти полностью подавляет в нем ФЛ, вероятно, вследствие ухудшения квантового выхода люминесценции мелких наночастиц кремния в ПК из-за наведения в них дислокаций сильными механическими напряжениями, а холодное окисление в азотной кислоте с малыми механическими напряжениями увеличивает интенсивность ФЛ (рис. 1).

Более детальное, чем на рис. 1 измерение изменения спектров ФЛ ПК на КЭС-0.01 и на КДБ-0.3 от температуры окислительного отжига T_{ann} показано на рис. 2. ФЛ ПК на КЭС 0.01 до 800 nm является слабой и сложно зависит от T_{ann} . Начиная с $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$ появляется широкая полоса ФЛ с максимумом около 570 nm, которая ослабляется начиная с 500°C. Также при $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$ появляется длинноволновая сравнительно интенсивная широкая полоса ФЛ с максимумом около 850 nm, которая немонотонно зависит от температуры отжига, и природа которой не известна. При $T_{\text{ann}} = 700$ и 800°C длинноволновая ФЛ усиливается и расширяется в коротковолновую область до 650 nm. В случае ПК на КДБ-0.3 имеется известная интенсивная красно-оранже-

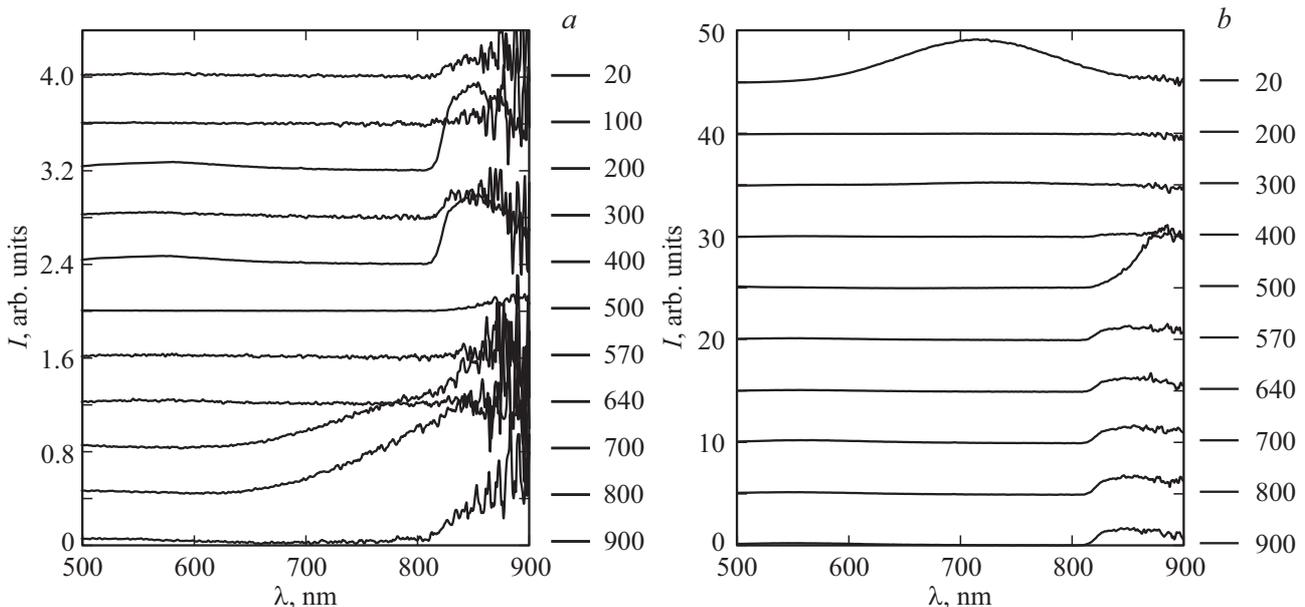


Рис. 2. Спектры ФЛ ПК на КЭС-0.01 (a) и на КДБ-0.3 (b) после окислительного отжига T_{ann} . На обоих семействах кривых по вертикали справа T_{ann} в градусах Цельсия.

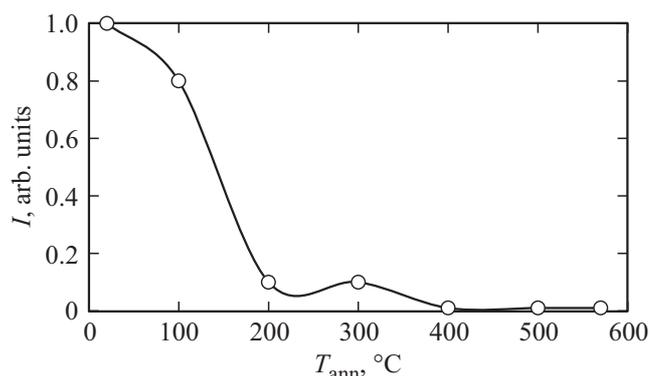


Рис. 3. Зависимость от температуры окислительного отжига T_{ann} интенсивности I ФЛ ПК на КДБ-0.3 на длине волны света 650 nm.

вая ФЛ с максимумом около 720 nm. С отжигом она неожиданно быстро падает начиная с $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$. При $T_{\text{ann}} = 570^\circ\text{C}$ появляется, как и в случае ПК на КЭС-0.01, длинноволновая на порядок более интенсивная чем у ПК на КЭС-0.01 широкая полоса ФЛ с максимумом около 850 nm. Вероятно, что эта полоса связана с ФЛ неких центров в оксиде кремния, доля которого растет с увеличением T_{ann} .

Зависимость интенсивности 650 nm ФЛ ПК на КДБ-0.3 от T_{ann} , представленная на рис. 3, показывает ее почти монотонный спад до 400°C . Вместе с тем, как видно на рис. 4, для ПК на КЭС-0.01, наблюдается сложная немонотонная зависимость интенсивности ЭПР P_b -центров от T_{ann} . В интервале от 20 до 300°C происходит рост числа парамагнитных P_b -центров, имеет место известная антикорреляция в изменении интенсивности

ФЛ на рис. 3 и ЭПР P_b -центров на рис. 4. Однако выше 400°C происходит спад амплитуды спектра ЭПР до минимума около 700°C , затем ее рост до 900°C , что означает сохранение наночастиц Si в ПК до 900°C . Отметим, что рост числа P_b -центров происходит на склонах колоколообразной температурной зависимости отношения коэффициентов термического расширения кремния и оксида кремния на вставке на рис. 1. Вероятно, около $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ происходит максимальное измельчение термическими напряжениями образовавшихся при формировании при комнатной температуре пористого слоя волокон Si в ПК на мелкие гранулы [9], в результате которого уменьшается средняя по объему плотность дислокаций в наночастицах кремния.

Сигнал ЭПР P_b -центров в ПК на КДБ-0.3 много слабее, чем в случае КЭС-0.01, вероятно из-за менее благоприятного для этих центров положения уровня Ферми. Тем не менее, до 700°C тенденция та же, что и у ПК на n -Si, что делает правомерными вышеприведенные выводы об антикорреляции ФЛ и ЭПР. Слабая ФЛ ПК с T_{ann} около 700°C при минимуме амплитуды спектра ЭПР P_b -центров означает возникновение с отжигом других центров безызлучательной рекомбинации.

В поперечном транспорте тока наблюдалось падение проводимости ПК на КДБ-0.3 и КЭС-0.01 с ростом T_{ann} , связанное с распадом волокон Si в ПК на мелкие гранулы, сквозь которые происходит дискретное туннелирование носителей тока [5,6]. Нелинейные вольтамперные характеристики подобны приведенным в статье [10].

Благодарности

Авторы благодарны А.С. Абросимову за помощь в измерении спектров люминесценции.

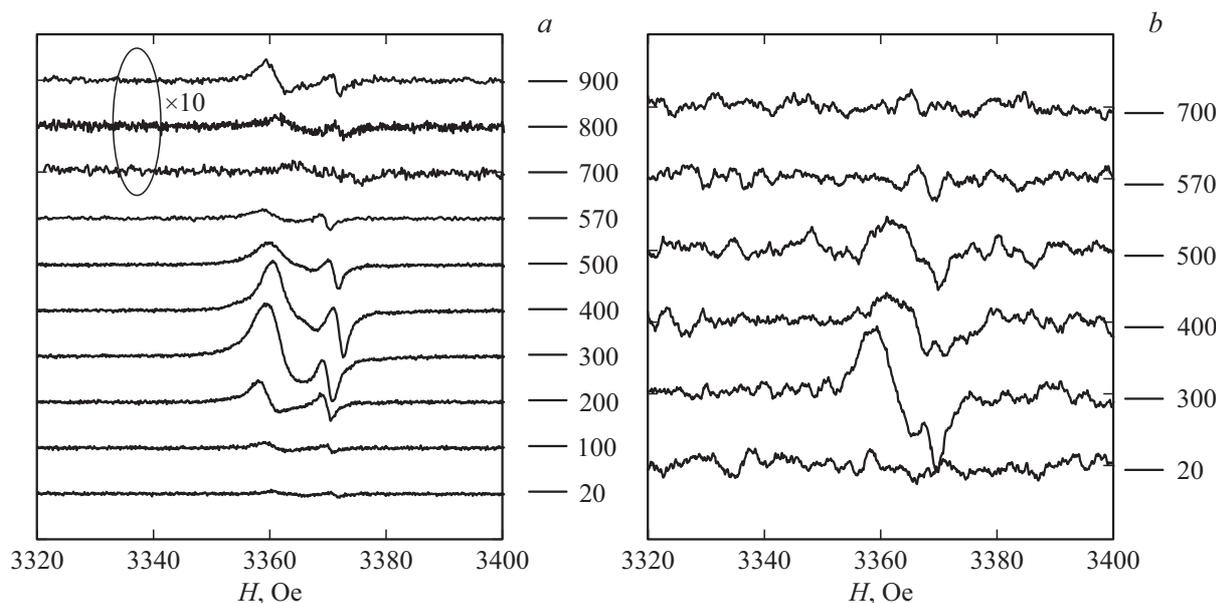


Рис. 4. Спектры ЭПР ПК на и КЭС-0.01 (a) КДБ-0.3 (b). Справа приведена температура изохронного 10 min окислительного отжига на воздухе в градусах Цельсия.

Финансирование работы

Исследование выполнено по теме инициативных НИР Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского 2019 г. „Исследование возможностей синтеза новых полупроводниковых и магнитных наноразмерных структур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] Handbook of Porous Silicon / Ed. Leigh Canham. Springer International Publishing, Switzerland (2014).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [3] E.S. Demidov, V.V. Karzanov, V.G. Shengurov. JETPL **67**, 839 (1998).
- [4] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ. Сер. В **1**, 8, 22 (2005).
- [5] Н.Е. Демидова. Автореф. канд. дис. ННГУ. Нижний Новгород (2010).
- [6] W.E. Carlos, S.M. Prokes, J. Appl. Phys. **78**, 2129 (1995).
- [7] P.J. Caplan, E.H. Poindexter, B.E. Deal, R.R. Razouk. J. Appl. Phys. **50**, 5847 (1979).
- [8] E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, M.-E. Rueckel, P.J. Caplan, N.M. Johnson, D.K. Biegelsen. J. Appl. Phys., **56**, 2844 (1984).
- [9] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков. ФТТ **51**, 1894 (2009).
- [10] Е.С. Демидов, А.С. Абросимов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов. ФТТ **59**, 245 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов