

# Спектры фотолюминесценции нанокристаллов кремния

© Э.Б. Каганович<sup>¶</sup>, Э.Г. Манойлов, И.Р. Базылюк, С.В. Свечников

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 7 мая 2002 г. Принята к печати 17 июня 2002 г.)

Исследуется эволюция спектров фотолюминесценции с временным разрешением в пленках нанокристаллического кремния, полученных импульсным лазерным осаждением и легированных золотом. При наносекундных временах релаксации фотолюминесценции спектры — широкие, лежат в диапазоне энергий 1.4–3.2 эВ с максимумом при 2.4–2.8 эВ. При максимальных временах в десятки микросекунд спектры становятся более узкими с максимумом при 1.6 эВ. При промежуточных значениях времен наблюдаются две полосы: низкоэнергетическая (1.6 эВ) и высокоэнергетическая, максимум последней смещается со временем от 2.7 до 2.1 эВ. Результаты объяснены с учетом квантово-размерного эффекта, эффекта диэлектрического усиления и проявлением кинетически связанных электронно-дырочной и экситонной подсистем. Ионы и атомы золота пассивируют оборванные связи кремния на поверхности нанокристаллов Si и являются катализаторами их окисления. Рассматривается общность рекомбинационных процессов, ответственных за видимую фотолюминесценцию в окисленных слоях пористого кремния и исследуемых пленках, легированных золотом.

## 1. Введение

Кремниевые нанокристаллы (НК), диспергированные в диэлектрической среде, чаще оксида кремния  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) активно исследуются благодаря их эффективной фотолюминесценции (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре и возможности наблюдения квантово-размерного эффекта. К низкоразмерным структурам относятся пористый кремний (*por-Si*) и пленки нанокристаллического кремния (*nc-Si*), обладающие видимой ФЛ. Большинство работ по изучению ФЛ в нанокристаллах Si было связано с измерением стационарных спектров ФЛ в *por-Si*, полученном анодированием, гораздо меньше — с рассмотрением спектров фотолюминесценции с временным разрешением (ФЛВР) в пленках *nc-Si*, сформированных разложением в тлеющем разряде, распылением, ионной имплантацией, в искровом разряде, при лазерном пиролизе силана, лазерной абляцией и др. Спектры ФЛ, как правило, — сложные, перекрывают широкий энергетический ( $h\nu = 1.4\text{--}3.2$  эВ) и временной ( $\tau = 10^{-12}\text{--}10^{-3}$  с) диапазоны [1–5]. Более информативны для установления механизмов рекомбинации спектры ФЛ нанокристаллов Si, в которых подавлен быстрый безызлучательный канал рекомбинации, обусловленный нейтральными ненасыщенными связями кремния на поверхности НК ( $D^x$ -связи). В *por-Si*, полученном химическим травлением, условия формирования обеспечивают пассивацию  $D^x$ -связей ионами водорода, кислорода, гидроксильной группы. Для выяснения, что скрывает в спектрах ФЛ пленок *nc-Si* безызлучательный поверхностный канал рекомбинации, необходимо обычно направленно пассивировать  $D^x$ -связи.

В нашей предыдущей работе [6] была показана возможность увеличения времени безызлучательной рекомбинации, интенсивности, стабильности ФЛ, а так-

же уменьшения плотности ловушек носителей заряда в пленках *nc-Si*, полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), путем пассивации  $D^x$ -связей золотом в процессе формирования пленок. В данной работе анализируются спектры ФЛ с временным разрешением для этих пленок, их эволюция со временем релаксации ФЛ, зависимости спектров от размеров нанокристаллов Si, выясняется механизм влияния золота. Цель работы — исследование механизмов рекомбинации, определяющих спектры ФЛ пленок *nc-Si*, полученных ИЛО и легированных золотом, выяснение общности рекомбинационных процессов в них с известными для других нанокристаллических пленок Si.

## 2. Методика эксперимента

Фотолюминесцентные пленки получали импульсным лазерным осаждением в вакууме. Схема вакуумной камеры дана на вставке рис. 1. Луч YAG: Nd<sup>3+</sup>-лазера I, излучающего в режиме модулированной добротности на длине волны 1.06 мкм при длительности импульса 10 нс, плотности энергии 20 Дж/см<sup>2</sup> и частоте импульсов 25 Гц, сканировал мишень V — пластину монокристаллического кремния (*c-Si*). Процесс проводили в атмосфере инертного газа (He, Ar), давление которого находилось в диапазоне 10<sup>-1</sup>–20 Па. Осаждение пленок первого типа осуществляли из прямого потока частиц эрозионного факела IV на подложку III, расположенную параллельно мишени напротив нее [7], а второго типа — из обратного потока частиц факела на подложку VI, лежащую в плоскости мишени [8]. Во втором случае имела место селекция нанокристаллов Si по размерам, ближе к оси эрозионного факела НК были более крупными. Для легирования пленок *nc-Si* золотом на мишень *c-Si* наносили тонкий слой (~ 80 нм) золота. Скорости роста пленок составляли 10–20 нм/мин. При осаждении на подложку, расположенную в плоскости

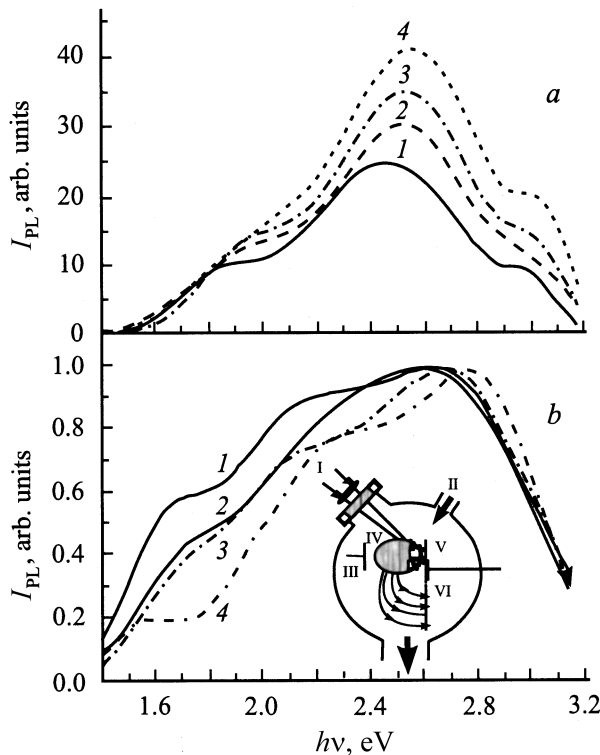
<sup>¶</sup> E-mail: dept\_5@isp.kiev.ua

мишени, толщина пленки с удалением от оси эрозионного факела уменьшалась на длине 10–12 мм от  $\sim 1500$  до  $\sim 300$  нм. В качестве подложки использовали *c*-Si, ситалл, кварц, слюду и др.

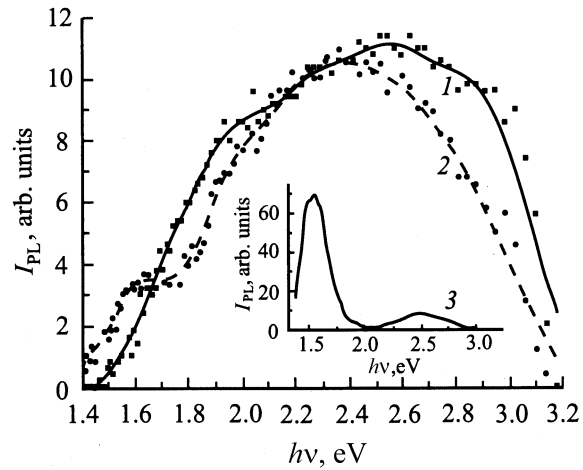
Возбуждение ФЛ проводили излучением азотного лазера с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 8 нс. Стробоскопическую регистрацию сигнала осуществляли в режиме счета фотонов при комнатной температуре. Минимальная длительность строба, в котором накапливались фотоны, была 250 нс. Времена релаксации ФЛ менее 250 нс оценивали по осциллографу.

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ для нелегированных пленок второго типа, нормированные на толщину, измеренные в 4 точках пленки, удаленных от оси факела на 2, 4, 6 и 8 мм, с уменьшающимися размерами нанокристаллов Si, приведены на рис. 1 (соответственно кривые 1–4), а для пленки первого типа — на рис. 2 (кривая 1). Спектры — широкие, лежат в диапазоне энергий фотонов  $h\nu = 1.4\text{--}3.2$  эВ, имеют размытые максимумы при 2.4–2.6 эВ и плечи в низкоэнергетической



**Рис. 1.** Нормированные спектры фотолюминесценции с временным разрешением для 4 точек с размерами нанокристаллов Si  $d_1 > d_2 > d_3 > d_4$  (соответственно 1–4) нелегированной (a) и легированной Au (b) пленок второго типа *nc*-Si в интервале времен релаксации ФЛ  $< 50$  нс (a) и  $\lesssim 250$  нс (b). На вставке — схема вакуумной камеры: I — луч лазера, II — выпуск инертного газа, III, VI — подложки, IV — эрозионный факел, V — мишень.



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции с временным разрешением для нелегированной (1) и легированной Au (2, 3) пленок *nc*-Si, осажденных из прямого потока частиц факела, в интервале времен релаксации ФЛ: 1 —  $\tau < 50$  нс, 2 —  $\tau \leq 250$  нс, 3 —  $250 < \tau \leq 500$  нс.

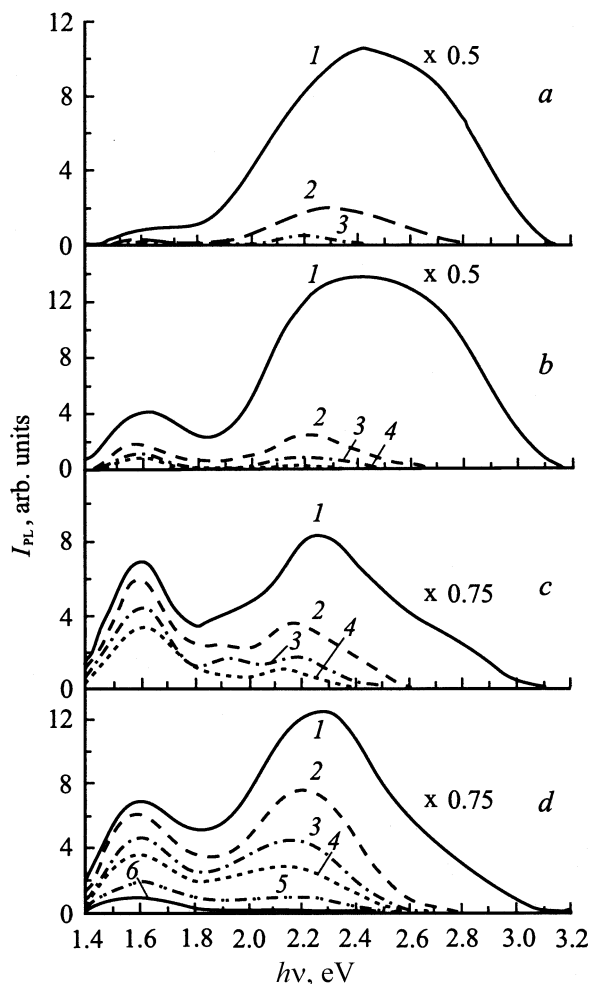
(1.8–2.2 эВ) и высокоэнергетической (2.8–3.0 эВ) областях спектра. Времена релаксации ФЛ  $\tau$  не превышали 50 нс, что указывает на высокую степень шунтирования излучательной рекомбинации безызлучательной. С уменьшением размеров НК интенсивность ФЛ  $I_{PL}$  возрастала, максимум спектра сдвигался от 2.45 до 2.55 эВ (рис. 1, a), что свидетельствует о проявлении квантово-размерного эффекта. Размытость спектра связывается с дисперсией размеров и формы нанокристаллов Si, с разнообразием диэлектрических свойств их окружения.

Для пленок, легированных золотом, времена релаксации ФЛ возрастали вплоть до 3 порядков по величине и достигали десятков микросекунд. Так как величина квантового выхода пленок не превышала нескольких процентов и наблюдалось коррелированное изменение интенсивности  $I_{PL}$  и времени релаксации ФЛ  $\tau$  при температурах  $T > 150$  К [9], то величина  $\tau$  определяется временем безызлучательной рекомбинации  $\tau_{nr}$ . Увеличение значения  $\tau_{nr}$  при пассивации НК золотом объясняется тем, что атомы золота обладают большим сродством к электрону (2.3 эВ) и большим значением энергии ионизации (9.26 эВ), поэтому не только положительные ионы, но и атомы золота эффективно захватывают электроны  $D^x$ -связей на поверхности нанокристаллов Si, пассивируя их.

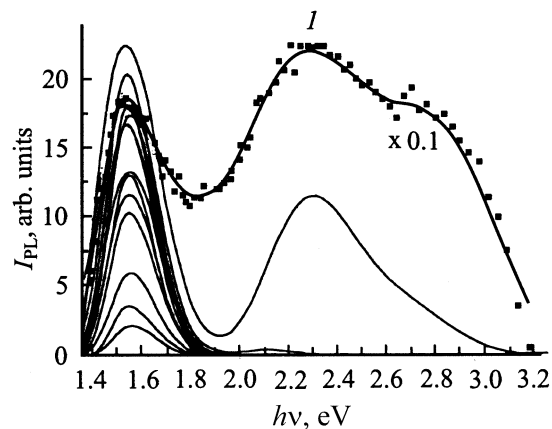
Вскрытая благодаря насыщению золотом  $D^x$ -связей трансформация спектров ФЛВР во времени для пленок 2-го типа, приведена на рис. 1, b и рис. 3, 4, а для пленок первого типа — на рис. 2. Из рисунков видно, что для обоих типов пленок характер изменения спектров аналогичный и сопоставим с наблюдавшимся для *por*-Si, в том числе и окисленного, с эффективной видимой ФЛ [1–5]. Если при 250 нс максимумы спектров расположены в высокоэнергетической части (2.0–2.8 эВ),

то со временем они смещаются в низкоэнергетическую область (2.0–2.5 эВ). В спектрах обнаруживаются две полосы: низкоэнергетическая (1.6 эВ) и высокоэнергетическая (2.0–2.4 эВ). При максимальных временах релаксации в десятки микросекунд интенсивность низкоэнергетической полосы выше, чем высокоэнергетической, в то время как при меньших временах преобладает последняя.

В пленках второго типа, легированных золотом, с уменьшением размеров НК в интервале времен релаксации ФЛ  $0 < \tau < 250$  нс максимум в высокоэнергетической части спектра смещался в голубую область (рис. 1, *b*), но уже в диапазоне времен  $250$  нс  $< \tau < 750$  нс максимум этой полосы сдвигался в красную область, а при  $\tau > 750$  нс положение этого максимума мало зависело от размеров НК (рис. 3). Практически не зависело от размеров НК и положение максимума низкоэнергетической полосы (рис. 3 и 4).



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции с временным разрешением для 4 точек (*a-d*) пленки *nc-Si*, легированной Au. Интервал времен релаксации ФЛ  $\tau$ : 1 —  $250$  нс  $< \tau \leq 500$  нс, 2 —  $500$  нс  $< \tau \leq 750$  нс, 3 —  $750$  нс  $< \tau \leq 1$  мкс, 4 —  $1$  мкс  $< \tau \leq 1.25$  мкс, 5 —  $1.25$  мкс  $< \tau \leq 1.5$  мкс, 6 —  $1.5$  мкс  $< \tau \leq 1.75$  мкс; (*a-d*) соответствуют 4 точкам (1–4 на рис. 1).



**Рис. 4.** Интегральные по площади пленки спектры фотолюминесценции с временным разрешением для легированной золотом пленки *nc-Si*, полученной осаждением из обратного потока частиц и дополнительно окисленной при выдержке на воздухе в течение нескольких месяцев. Измерения проведены с увеличением времени релаксации ФЛ: 1 — измерения в диапазоне времен релаксации  $\tau \leq 250$  нс, самая нижняя кривая —  $10.5 < \tau < 12$  мкс.

Такой характер изменения спектров во времени согласуется с проявлением в излучательной рекомбинации двух кинетически связанных подсистем — электронно-дырочных пар и экситонов, с проявлением квантово-размерного эффекта и эффекта диэлектрического усиления [1–5,9,10]. С уменьшением размеров НК увеличивается сила осциллятора, уменьшаются времена излучательной рекомбинации, связанные с рекомбинацией неравновесных носителей заряда, расположенных на уровнях размерного квантования нанокристаллов Si. Если для голубого излучения времена излучательной рекомбинации составляют до десятков наносекунд, то для красного — до единиц–десятков микросекунд. Наибольшие времена излучательной рекомбинации присущи переходам, связанным с рекомбинацией экситонов в триплетном состоянии (десятки–сотни микросекунд). Благодаря эффекту диэлектрического усиления энергия связи экситонов может достигать больших величин, вплоть до 1 эВ, при этом излучение экситонов, определяемое его синглетным и триплетным состояниями, лежит в низкоэнергетической области, и его интенсивность увеличивается [10,11]. Сказанное позволяет связать высокоэнергетическую полосу (1.9–3.2 эВ) преимущественно с излучением электронно-дырочных пар, а низкоэнергетическую (1.4–1.8 эВ) — преимущественно с излучением экситонов.

Из сопоставления спектров для пленок второго типа с разными размерами НК (рис. 3) видно, что времена релаксации ФЛ большие для более мелких НК. Интенсивность ФЛ для более крупных НК меньше из-за меньшей силы осциллятора и из-за возможно меньшей интенсивности поглощения возбуждения вследствие большего рассеяния света на более крупных НК. Наблюдаемые меньшие времена релаксации для

крупных НК определяются пределом чувствительности измерительной установки. Расчет скорости безызлучательной рекомбинации на  $D^x$ -связях квантово-размерных НК [12] свидетельствует о том, что с уменьшением их размеров она уменьшается на много порядков по величине, от  $10^{11}$  до  $10^1 \text{ с}^{-1}$ . Присутствие одной  $D^x$ -связи гасит ФЛ крупных НК с энергией излучения 1.4–2.2 эВ, а для мелких НК с энергией излучения более 2.2 эВ этот безызлучательный захват носителей заряда гораздо менее эффективен. Поэтому пассивация  $D^x$ -связей более крупных НК эффективнее из-за большей их поверхности. Красный сдвиг спектра и объясняется усиленной ФЛ НК более крупных размеров.

Усиление экситонной рекомбинации в пленках, легированных золотом, связано с тем, что ионы и атомы золота захватывают не только электроны  $D^x$ -связей, но при дальнейшей адсорбции захватывают валентные электроны ослабленных Si–Si-связей на поверхности НК. Разрывая эти связи, золото содействует окислению НК [13]. Каталитическая активация золотом процесса окисления поверхности НК  $\text{Si}/\text{SiO}_x$  способствует формированию диоксидных оболочек НК  $\text{SiO}_2$  взамен  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ). Это приводит к увеличению высоты потенциального барьера, уменьшению величин диэлектрической проницаемости оболочки и размеров НК. Все эти факторы способствуют проявлению квантово-размерного эффекта и эффекта диэлектрического усиления, а следовательно, возрастанию доли экситонной ФЛ. При этом роль золота сводится к проявлению усиления влияния кислорода, наблюдаемого в окисленных слоях *por*-Si с увеличенными интенсивностью ФЛ и временем ее релаксации.

В подтверждение положения о преимущественной роли экситонной ФЛ с увеличением высоты барьера квантовой ямы на рис. 4 приведены спектры ФЛВР для пленки, которая аналогична представленной на рис. 3, но отличается тем, что она была выдержана на воздухе в течение нескольких месяцев, т.е. подвергнута дополнительному окислению. ФЛ этой пленки характеризуется большей интенсивностью, большими временами релаксации ФЛ, и в спектре ФЛ, уже начиная с времен  $500 < \tau < 750 \text{ нс}$ , присутствует только одна низкоэнергетическая экситонная полоса (1.6 эВ). Спектр ФЛ с большой интенсивностью экситонной полосы наблюдали и для пленок, осажденных из прямого потока частиц эрозионного факела и легированных золотом (рис. 2).

В окисленном *por*-Si по сравнению с неокисленным для размеров НК менее 1.5 нм видели смещение спектра в красную область на  $\sim 1 \text{ эВ}$ , наблюдали отсутствие зависимости положения максимума от размеров НК и увеличение времени релаксации ФЛ на порядок по величине в работе [14,15]. Результаты объяснили локализацией экситона на Si = O-связи. С учетом каталитической активности золота в окислении, наблюдаемой нами независимости положения максимума полосы 1.6 эВ от размеров НК, связи этой полосы с экситонной рекомбинацией нам представляется возможной частичная локализация экситона на Si = O-связи для указанных малых размеров НК.

## 4. Заключение

Таким образом, для пленок нанокристаллического кремния, полученных методом импульсного лазерного осаждения и легированных золотом, показана возможность наблюдения эволюции спектров ФЛ в диапазоне времен ее релаксации вплоть до десятков микросекунд. При малых временах спектры размытые, широкие, охватывают диапазон энергий  $h\nu = 1.4\text{--}3.2 \text{ эВ}$ . Со временем проявляются две полосы с максимумами при 1.6 и 2.1–2.5 эВ. Вначале преобладает более высокоэнергетическая, а при наибольших временах релаксации присутствует только низкоэнергетическая полоса с максимумом при 1.6 эВ. Результаты объяснены с учетом квантово-размерного эффекта и эффекта диэлектрического усиления, участием в рекомбинации кинетически связанных электронно-дырочной (полоса 1.8–3.2 эВ) и экситонной (полоса 1.6 эВ) подсистем. Роль золота проявляется в насыщении оборванных связей кремния на поверхности нанокристаллов Si и в активации процесса окисления. Установлена общность рекомбинационных процессов в фотолуминесцентных нанокристаллах Si, содержащихся в *por*-Si, полученных анодированием, и пленках нанокристаллического кремния, осажденных лазерным методом.

## Список литературы

- [1] М.С. Бреслер, И.Н. Ясневич. ФТП, **27** (5), 871 (1993).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82** (3), 909 (1997).
- [3] D. Kovalev, H. Mekler, G. Polisski, F. Koch. Phys. St. Sol. (b), **215**, 871 (1999).
- [4] Y. Kanemitsu. Phys. Rep., **263**, 1 (1995).
- [5] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [6] Э.Б. Каганович, И.М. Кизяк, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников, Е.Ф. Венгер. ФТП, **36** (9), 1105 (2002).
- [7] Е.В. Каганович, А.А. Кудрявцев, Е.Г. Манойлов, С.В. Свечников, И.З. Индутьни. Thin Sol. Films, **349**, 298 (1999).
- [8] L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, W. Marine. J. Luminesc., **80**, 217 (1999).
- [9] А.В. Саченко, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. ФТП, **35** (12), 1445 (2001).
- [10] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. УФЖ, **168** (5), 577 (1998).
- [11] Yu. Krychenko, A.V. Sachenko. Physica E, in print (2002).
- [12] M. Lanoo, C. Delerue, G. Allan. J. Luminesc., **57**, 243 (1993).
- [13] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. Физика легированной металлами поверхности полупроводников (Киев, Наук. думка, 1988).
- [14] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82** (1), 197 (1999).
- [15] X.L. Wu, S.J. Xiong, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao, G.G. Siu, M.J. Stokes. Phys. Rev. B, **62** (12), R7759 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoluminescence spectra of silicon nanocrystals

*E.B. Kaganovich, E.G. Manoilo, I.R. Basylyuk,  
S.V. Svechnikov*

Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
02803 Kiev, Ukraine

**Abstract** The evolution of time-resolved photoluminescence spectra for nanocrystalline silicon films fabricated by pulsed laser deposition and gold doped are investigated. Under the nanosecond times of photoluminescence relaxation the spectra are broad, and lie in the 1.4–3.2 eV energy range with maxima at 2.4–2.8 eV. At maximal times (tens of microseconds) they are comparatively more narrow with maxima at 1.6 eV. Under intermediate of times observed are two bands: a low energy (1.6 eV) and a high energy ones the maximum of the latter being displaced with times from 2.7 to 2.1 eV. The results have been explained in terms of the quantum-size and dielectric enhancement effects and the display of the kinetically coupled subsystems: the electron–hole pairs and the excitons. Gold ion and atoms passivate silicon dangling bonds at the Si nanocrystal surface and they play the part of a catalyst for nanocrystal oxidation. The similarity of the recombination processes responsible for visible photoluminescence in the oxidized porous silicon layers and the investigated gold doped films is being considered.