

Фотолюминесценция кремниевых нанокристаллов под действием электрического поля

© Е.Н. Вандышев[¶], А.М. Гилинский, Т.С. Шамирзаев, К.С. Журавлев

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

(Получена 10 марта 2005 г. Принята к печати 24 апреля 2005 г.)

Исследовано влияние электрического поля на фотолюминесценцию кремниевых нанокристаллов, сформированных в оксиде кремния методом ионной имплантации с последующим отжигом. Обнаружено, что приложение электрического поля приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов при низких температурах на величину до 10% при напряженности поля 12 кВ/см и ее понижению при температурах свыше 20 К. Возгорание экситонной фотолюминесценции нанокристаллов под действием электрического поля противоречит модели рекомбинации размерно-квантованных экситонов в нанокристаллах и описывается в рамках модели рекомбинации автолокализованных экситонов, формирующихся на границе нанокристалл кремния–оксид кремния.

Несмотря на значительное количество публикаций, появившихся в последние годы, вопрос о механизме излучательной рекомбинации в полупроводниковых кристаллах нанометровых размеров до сих пор остается открытым. Эффективную люминесценцию нанокристаллов (НК) связывают как с влиянием размерного квантования в кристаллитах с размерами менее боровского радиуса экситона, так и с рекомбинацией с участием дефектов или посторонних веществ на поверхности НК. Наибольшее количество усилий было затрачено на исследование механизма рекомбинации в нанокристаллитах на основе кремния — пористом кремнии [1], нанокристаллах, формируемых эпитаксиальным выращиванием [2] или методами самоформирования [3,4], однако механизм люминесценции кремниевых нанокристаллов продолжает вызывать споры. Так, результаты [5] указывают на большую роль эффектов поверхности НК в наблюдаемой ФЛ, в то время как авторы [3,6] указывают, что люминесценция кремниевых НК в видимой области вызвана квантово-размерным эффектом. В данной работе мы приводим результаты исследования фотолюминесценции (ФЛ) кремниевых нанокристаллов в матрице оксида кремния под действием электрического поля, показывающие, что ФЛ НК не связана с рекомбинацией экситонов на уровнях размерного квантования в НК, и обсуждаем механизм рекомбинации с учетом состояний дефектов структуры, формирующихся вблизи НК, используя модель формирования автолокализованных экситонов.

В работе исследовались образцы НК, сформированных имплантацией ионов кремния в полученный окислением кремниевой подложки слой SiO_2 толщиной 0.5 мкм и последующим отжигом [7]. Имплантация проводилась с энергиями 200 и 100 кэВ и дозами соответственно $6.3 \cdot 10^{16}$ и $3.9 \cdot 10^{16}$ см⁻². Постимплантационный отжиг проводился при температуре 1130°C в течение 5 ч.

Для приложения электрического поля была использована бесконтактная методика, основанная на расположении исследуемого образца на малом расстоянии

от поверхности пьезоэлектрического кристалла, в качестве которого применялся LiNbO_3 , в котором встречно-штыревыми преобразователями (ВШП) возбуждается поверхностная акустическая волна (ПАВ) [8]. Исследуемый образец при этом находится под действием переменного электрического поля ПАВ, а возбуждение и регистрация ФЛ производятся сквозь прозрачный в используемом спектральном диапазоне кристалл ниобата лития (см. вставку к рис. 1). Такой способ приложения электрического поля не требует изготовления контактов к образцу и обеспечивает возможность исследования различных образцов в идентичных условиях. К недостаткам методики следует отнести ограничение на длину волны

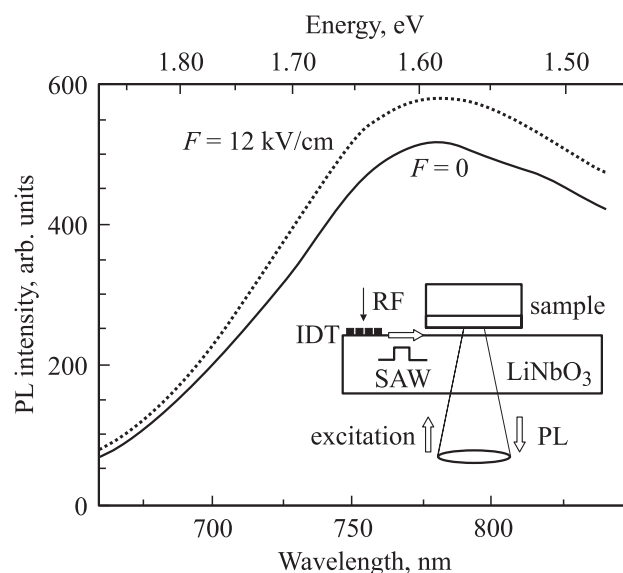


Рис. 1. Спектры стационарной ФЛ кремниевых НК, измеренные без поля (сплошная линия) и при (точки) применении электрического поля напряженностью 12 кВ/см. Спектры нормированы на спектр чувствительности системы регистрации. На вставке — схема проведения эксперимента: IDT — встречно-штыревой преобразователь, нанесенный на пьезокристалл, RF — высокочастотное напряжение.

[¶] E-mail: vandyshev@thermo.isp.nsc.ru

лазерного излучения, возникающее из-за требования прозрачности пьезоэлектрического кристалла и сделавшее в нашем случае невозможным измерение кинетики ФЛ с помощью импульсного азотного лазера (длина волны 337 нм). Измерения проводились в парах гелия в диапазоне температур 5–120 К с использованием режима бегущей ПАВ, однако в тестовых измерениях возможно было использовать режим стоячей ПАВ. Частота ПАВ составляла ~ 71 МГц, что соответствует длине волны около 40 мкм. Максимальная напряженность электрического поля, индуцированного в образце, определялась расчетом из измерения эффективности дифракции света на ПАВ и составляла 12 кВ/см. Для снижения средней мощности, подаваемой на пьезокристалл, возбуждение ПАВ производилось в импульсном режиме с периодом повторения и длительностью импульсов 320 и 64 мкс соответственно. Регистрация ФЛ производилась в течение временного окна, соответствующего распространению ПАВ по области возбуждения ФЛ. Для возбуждения стационарной ФЛ использовался Ag^+ -лазер мощностью 20 мВт, работающий на длине волны 488 нм. Кроме стационарной ФЛ под действием электрического поля, исследовалась кинетика низкотемпературной ФЛ НК, для возбуждения которой использовался N_2 -лазер. Излучение ФЛ регистрировалось спектрометром на основе двойного монохроматора, оснащенного охлаждаемым фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов.

Наиболее важный результат эксперимента по влиянию электрического поля ПАВ на ФЛ нанокристаллов иллюстрируется на рис. 1. Обнаружено, что при температуре 5 К приложение электрического поля приводит к увеличению интенсивности стационарной ФЛ НК, достигающему 10% при напряженности поля 12 кВ/см. При этом форма спектра ФЛ, представляющего собой широкую полосу с максимумом около 770 нм, практически не изменяется. На рис. 2 показаны температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ НК в отсутствие и при приложении электрического поля. Эти зависимости подобны и содержат участок почти постоянной интенсивности при $T = 5\text{--}15$ К, участок роста интенсивности в диапазоне температур до 70 К и участок падения интенсивности при температуре выше 80 К. Как видно из рисунка, на первом участке температурной зависимости приложение электрического поля приводит к росту интенсивности ФЛ, в то время как при температуре более 25 К наблюдается тушение ФЛ под действием поля.

Поскольку интенсивность ФЛ НК возрастает при повышении температуры (рис. 2, см. также [9,10]), можно было бы предположить, что рост интенсивности при подаче ПАВ не связан с эффектом электрического поля, а вызван нагревом исследуемого образца из-за омических потерь во встречно-штыревых преобразователях, формируемых на пьезоэлектрическом кристалле. Для оценки влияния нагрева была измерена частотная зависимость величины изменения интенсивности ФЛ при

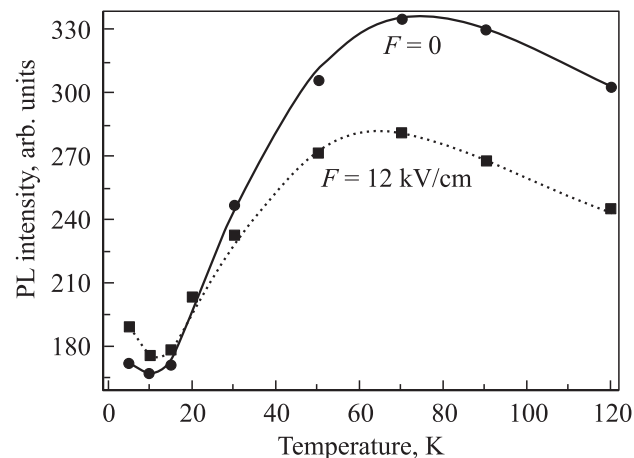


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ НК в отсутствие и при приложении электрического поля напряженностью 12 кВ/см. Сплошные линии показаны для удобства.

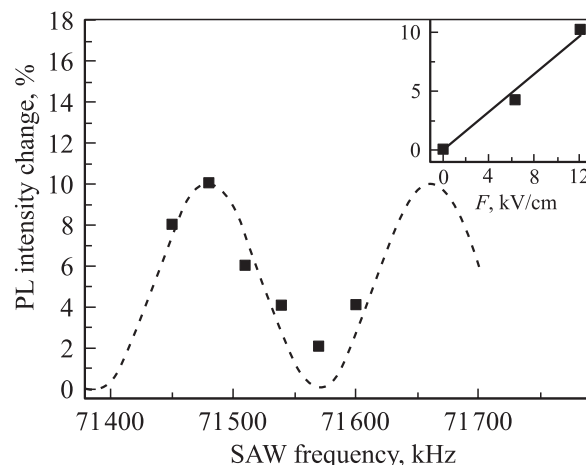


Рис. 3. Частотная зависимость величины изменения интенсивности ФЛ НК при подаче ПАВ в режиме стоячей волны при температуре 5 К (квадраты). Штрихпунктирная линия — аппроксимация частотного отклика дифракции света в режиме стоячей волны ПАВ. На вставке — зависимость величины изменения интенсивности ФЛ НК от напряженности электрического поля.

подаче ПАВ в режиме стоячей волны (рис. 3). В этом режиме многократные отражения ПАВ от ВШП формируют амплитудно-частотную характеристику, сильно модулированную с периодом около 100 кГц, определяемым расстоянием между ВШП. В случае влияния на ФЛ нагрева ВШП степень нагрева образца не должна зависеть от частоты ПАВ. Как видно из рисунка, в эксперименте, однако, амплитуда влияния стоячей ПАВ на интенсивность ФЛ изменяется с частотой возбуждающего радиочастотного напряжения синхронно с эффективностью дифракции света на ПАВ, что позволяет исключить из рассмотрения влияние нагрева ВШП.

Это заключение подтверждается также показанной на вставке рис. 3 почти линейной зависимостью изменения интенсивности ФЛ от напряженности электрического поля, которая следовала бы квадратичному закону в случае, если бы причиной роста интенсивности ФЛ был нагрев образца.

Рассмотрим вопрос о соответствии наблюдаемого в эксперименте возрастания интенсивности ФЛ под действием электрического поля модели рекомбинации размерно-квантованных экситонов в нанокристаллах. В отсутствие расчетов эффективности излучательной рекомбинации для кремниевых НК в электрическом поле будем опираться на результаты, полученные в других системах. Пренебрежем вначале влиянием тонкой структуры экситонных уровней. Как известно, в объемных структурах и квантовых ямах наблюдается тушение экситонной ФЛ при приложении электрического поля, уменьшающего перекрытие волновых функций электрона и дырки в экситоне [11,12]. Аналогичное поведение было предсказано, в частности, для CdS- и CdSe-квантовых точек (КТ) [13] и наблюдалось экспериментально в оптическом поглощении в КТ CdS [14] и люминесценции КТ InP [15]. Нет, по видимому, оснований полагать, что в кремниевых КТ влияние электрического поля приводит к обратному результату. Учтем теперь тонкую структуру экситонных состояний, которая в кремниевых НК приводит к возникновению низшего оптически неактивного триплетного и расположенного выше по энергии оптически активного синглетного состояний [16]. В этом случае перераспределение экситонов между состояниями при приложении магнитного поля [17] или повышении температуры [6] приводит к изменению вероятности излучательной рекомбинации и, при наличии конкурирующих каналов рекомбинации, интенсивности ФЛ. Насколько нам известно, в настоящее время данные об изменении времен и интенсивностей экситонных переходов в кремниевых НК в электрическом поле с учетом тонкой структуры экситонных состояний отсутствуют, поэтому мы обратимся к результатам, полученным в системе с радиусом экситонного состояния, близким к размерам НК — органическим полупроводниковым материалам, интенсивно исследуемым в последнее время. В структурах на основе органических полупроводников приложении электрического поля приводит к тушению люминесценции синглетных экситонов [18,19]. В [20] наблюдалось тушение фосфоресценции триплетных экситонов при приложении поля, а в [21] на основе изучения оптического поглощения триплетных экситонов сделан вывод об уменьшении сечения их образования при приложении поля. Основываясь на этих данных, мы приходим к заключению, что рост интенсивности ФЛ НК под действием электрического поля не связан с эффектами тонкой структуры экситонных состояний в НК.

Незначительность вклада тонкой структуры экситонных уровней в ФЛ кремниевых НК подтверждается также данными кинетики низкотемпературной ФЛ НК

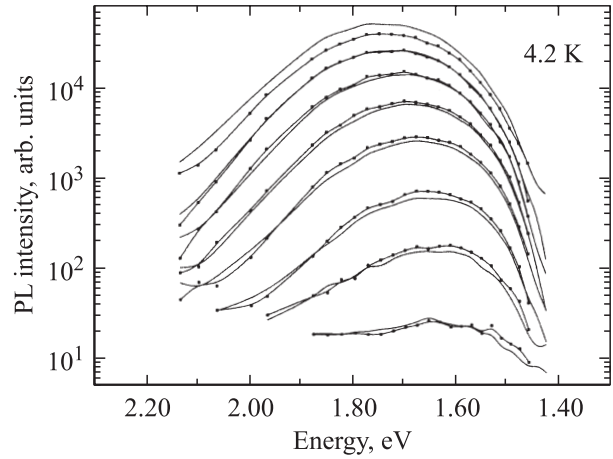


Рис. 4. Эволюция спектра нестационарной ФЛ НК со временем задержки после импульсного возбуждения в отсутствие (сплошные линии) и при приложении магнитного поля (точки) напряженностью 5.6 Т. Температура 4.3 К, времена задержки после импульса лазера, сверху вниз: 0.2, 1.4, 4, 8.5, 16, 32, 55, 110 мс.

в магнитном поле (рис. 4). Как видно из рисунка, мы не наблюдаем изменения кинетики ФЛ НК при приложении магнитного поля, что указывает на отсутствие перераспределения экситонов между различными спиновыми состояниями.

Мы можем заключить, таким образом, что возгорание ФЛ НК под действием электрического поля не соответствует модели рекомбинации размерно-квантованных экситонов в НК. В то же время возгорание ФЛ может быть вызвано наличием в системе потенциального барьера, преодоление которого носителями облегчается при приложении электрического поля, например, как это было ранее нами продемонстрировано при изучении ФЛ GaAs, связанной с захватом электронов мелкими донорами [8]. Наблюдаемое поведение ФЛ НК при приложении электрического поля и изменении температуры, иллюстрируемое на рис. 2, находит объяснение в предложенной в работе [22] модели, основанной на предположении о формировании на Si-Si-димере на границе нанокристалла состояния автолокализованного экситона. Конфигурационная диаграмма системы в этом случае приведена на рис. 5. Здесь Q — конфигурационная координата, характеризующая растяжение связи Si-Si, в основном G и возбужденном Exc состоянии экситон принадлежит нанокристаллу, а состояние STE (self-trapped exciton), отделенное от возбужденного состояния потенциальным барьером Δ , соответствует автолокализованному экситону, расположенному на Si-Si-димере. Автолокализованный экситон образуется из экситона в возбужденном состоянии Exc в НК при преодолении им потенциального барьера. Увеличить вероятность преодоления барьера может повышение температуры либо понижение барьера при приложении электрического поля. При этом ненулевой эффект в

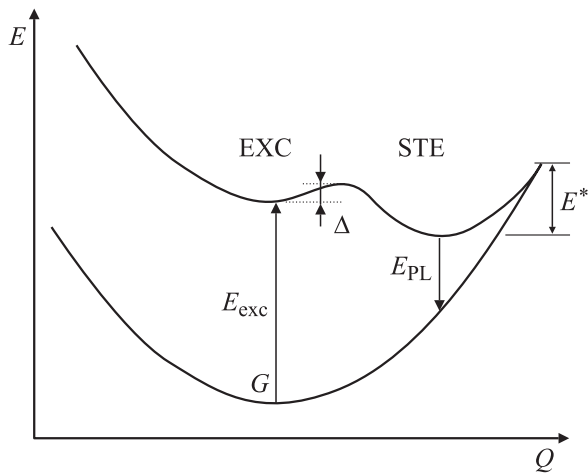


Рис. 5. Конфигурационная диаграмма нанокристалла с Si–Si димером на границе нанокристалл–аморфная матрица.

усредненной по времени интенсивности ФЛ при приложении знакопеременного поля обеспечивается благодаря нелинейности отклика системы. Отметим, что наличие в температурных зависимостях рис. 2 низкотемпературного участка постоянной интенсивности ФЛ требует учета также возможности туннельного перехода экситона из EXC в STE-состояние. Отметим также, что изменение интенсивности ФЛ возможно только при учете конкурирующих каналов рекомбинации. В частности, следуя аналогии с глубокими уровнями в полупроводниках, необходимо учитывать возможность рекомбинации STE-экситона за счет безызлучательного туннельного перехода через барьер E^* , разделяющий состояние автолокализованного экситона и основное состояние [23]. Падение интенсивности ФЛ под действием электрического поля при температурах свыше 25 К обусловлено увеличением эффективности этого канала рекомбинации.

Несмотря на то, что описание экспериментальных данных в модели автолокализованных экситонов обеспечивает хорошее совпадение расчетных кривых с опытными, проведенный анализ показал, что значительное количество параметров модели не позволяет однозначно определить величины потенциальных барьеров и вероятностей переходов. Для определения количественных значений параметров модели в дальнейшем требуется проведение исследования кинетики ФЛ НК под действием электрического поля.

Таким образом, в работе было исследовано влияние переменного электрического поля на стационарную ФЛ нанокристаллов кремния, сформированных в матрице SiO₂ методом ионной имплантации с последующим отжигом. Показано, что приложение электрического поля приводит к возрастанию интенсивности низкотемпературной ФЛ нанокристаллов и тушению ФЛ при температуре свыше 20 К. Анализ экспериментальных результатов показывает, что обнаруженное возгорание ФЛ под действием электрического поля противоречит модели

рекомбинации размерно-квантованных экситонов в нанокристаллах и описывается в рамках модели рекомбинации автолокализованных экситонов, формирующихся на границе нанокристалл кремния–оксид кремния.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (гранты № 02-02-17719 и МАС № 03-02-06874).

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] P. Photopoulos, A.G. Nassiopoulou, D.N. Kouvatsos, A. Travlos. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3588 (2000).
- [3] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Д.В. Марин, С.А. Аржанникова, С.В. Горайнов, А.И. Корчагин, В.В. Черепков, А.В. Лаврухин, С.Н. Фадеев, Р.А. Салимов, С.П. Бардаханов. *Письма ЖЭТФ*, **80** (8), 619 (2004).
- [4] P. Muttia, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 851 (1995).
- [5] Y. Kanemitsu. *Phys. Rev. B*, **49**, 16 845 (1994).
- [6] V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **87**, 8165 (2000).
- [7] K.S. Zhuravlev, I.E. Tsychenko, E.N. Vandyshev, N.V. Bulytova, A. Misiuk, L. Rebohle, W. Skorupa. *Acta Phys. Polon. A*, **102**, 337 (2002).
- [8] К.С. Журавлев, А.М. Гилинский, А.В. Царев, А.Е. Николаенко. *ФТП*, **35**, 932 (2001).
- [9] К.С. Журавлев, А.Ю. Кобицкий. *ФТП*, **34**, 1254 (2000).
- [10] A.Yu. Kobitsky, K.S. Zhuravlev, H.P. Wagner, D.R.T. Zahn. *Phys. Rev. B*, **63**, 115 423 (2001).
- [11] C. Roocke, A.O. Govorov, A. Wixforth, G. Bohm, G. Weimann. *Phys. Rev. B*, **57**, 6850 (1998).
- [12] K.S. Zhuravlev, D.V. Petrov, Yu.B. Bolkhovityanov, N.S. Rudaja. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3389 (1997).
- [13] G.W. Wen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, Z. Chen. *Phys. Rev. B*, **52**, 5913 (1995).
- [14] U. Woggon, S.V. Bogdanov, O. Wind, V. Sperling. *J. Cryst. Growth*, **138**, 976 (1994).
- [15] M. Sugisaki, H.-W. Ren, S.V. Nair, K. Nishi, Y. Masumoto. *Phys. Rev. B*, **66**, 235 309 (2002).
- [16] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. *J. Phys.: Condens Matter*, **5**, L91 (1993).
- [17] H. Heckler, D. Kovalev, G. Polisski, N.N. Zinov'ev, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **60**, 7718 (1999).
- [18] A. Nollau, M. Hoffmann, T. Fritz, K. Leo. *Thin Sol. Films*, **368**, 130 (2000).
- [19] S. Tasch, G. Kranzelbinder, G. Leising, U. Scherf. *Phys. Rev. B*, **55**, 5079 (1997).
- [20] J. Kalinowski, W. Stampor, J. Myk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco. *Phys. Rev. B*, **66**, 235 321 (2002).
- [21] L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, C.H. Chen, H.H. Liaw, C.C. Huang, K.Y. Peng, S.A. Chen. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 036 601 (2003).
- [22] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2961 (1996).
- [23] С.Д. Ганичев, И.Н. Ясиевич, В. Преттл. *ФТТ*, **39**, 1905 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence of silicon nanocrystals under the influence of electrical field

*E.N. Vandyshev, A.M. Gilinsky, T.S. Shamirzaev,
K.S. Zhuravlev*

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

Abstract The effect of the electric field application on the photoluminescence of silicon nanocrystals formed in silicon dioxide by an ion implantation and subsequent annealing was investigated. It was found that at low temperatures the application of electric field resulted in an increase of the photoluminescence intensity by as much as 10% at a field strength of 12 kV/cm. At temperatures above 20 K the photoluminescence intensity decreased with applying the electric field. The increase of the nanocrystal photoluminescence intensity under the influence of electric field contradicts the model of recombination of quantum-confined excitons in the nanocrystals, and is interpreted within the framework of the model of recombination of self-trapped excitons formed at the Si nanocrystal–silicon dioxide boundary.