

О влиянии процесса окисления на эффективность и спектр люминесценции пористого кремния

© Б.М. Булах, Н.Е. Корсунская[¶], Л.Ю. Хоменкова, Т.Р. Старая, М.К. Шейнкман

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 11 июля 2005 г. Принята к печати 18 октября 2005 г.)

Исследованы спектры люминесценции пористого кремния, их температурные зависимости, а также трансформация в процессе старения. Показано, что инфракрасная полоса, преобладающая в свежеприготовленных образцах, обусловлена рекомбинацией экситонов в кремниевых кристаллитах. В процессе старения наблюдалось появление с коротковолновой стороны хорошо выделенной дополнительной полосы. Предполагается, что она обусловлена рекомбинацией носителей, возбужденных в кремниевых кристаллитах, через центры в окисле. Показано, что широкая полоса, обычно наблюдающаяся в окисленном пористом кремнии, является суперпозицией двух указанных полос. Получены зависимости положений их максимумов и интенсивностей от времени старения и температуры, а также информация о распределении окисных центров по глубине пористого слоя.

PACS: 81.65.Cf, 81.05.Rm, 78.55.Mb

1. Введение

Несмотря на большой интерес к созданию оптоэлектронных приборов на основе кремниевых квантово-размерных систем, физика последних изучена недостаточно. Например, имеются значительные расхождения между теоретическими расчетами зависимости ширины запрещенной зоны от размеров кремниевых кристаллитов [1–4] и экспериментальными данными [5–8]. Более того, сами экспериментальные зависимости значительно различаются в работах разных авторов.

Одной из систем с квантово-размерными кремниевыми кристаллитами является пористый кремний, обладающий яркой фотолюминесценцией (ФЛ) при комнатной температуре. Спектр его излучения, как правило, представляет собой одну широкую полосу, положение которой может смещаться от 1.4 до 2.5 эВ при изменении режимов травления в процессе получения пористого кремния. Обычно эта полоса приписывалась рекомбинации экситонов в кремниевых кристаллитах [9–12] (квантово-размерная модель свечения).

Действительно, имеются достаточно веские доказательства участия в свечении пористого кремния рекомбинации экситонов в квантово-размерных кремниевых кристаллитах. Об этом свидетельствует, в частности, наличие в спектре ФЛ при резонансном возбуждении особенностей, связанных с фононным спектром кремния [9,13–16]. Вместе с тем имеется ряд экспериментальных фактов, полученных в основном для окисленных образцов, которые можно объяснить существенным вкладом в люминесценцию пористого кремния веществ или состояний на поверхности кремниевых кристаллитов. К таким фактам в первую очередь относится нарушение в этих образцах предсказываемого квантово-размерной моделью высокоэнергетического смещения максимума полосы ФЛ с уменьшением размеров кристаллитов.

Такое уменьшение размеров кристаллитов имеет место при окислении, что должно сопровождаться голубым смещением полосы ФЛ. Однако в работах [17–19] было показано, что в процессе старения или термического окисления максимум полосы ФЛ в образцах с разным его исходным положением может смещаться не только в высокоэнергетическую сторону, но и в низкоэнергетическую, достигая в конечном счете одного и того же значения 2.1 эВ [8] или 1.7 эВ [17,20]. Максимум при 1.7 эВ в термически окисленных образцах наблюдался также в работе [21].

Отклонения от теории были обнаружены и в температурной зависимости положения максимума полосы ФЛ. Так, в [20] было показано, что в зависимости от режима получения образцов может наблюдаться как длинноволновое, так и коротковолновое его смещение с ростом температуры.

Поэтому был предложен ряд моделей, которые объясняли люминесценцию пористого кремния либо суперпозицией полос, обусловленных кристаллитами и центрами на их поверхности, либо предполагали, что поверхностный канал рекомбинации является доминирующим [7,8,22,23]. Большинство из этих моделей связывают люминесценцию с присутствием окисла на поверхности кристаллитов, в частности с рекомбинацией носителей через центры в окисле [20–22] или экситонов на связях Si=O [8,23], а также в потенциальной яме на границе Si/SiO₂ [14].

Однако ни одну из указанных выше моделей нельзя считать доказанной, поскольку авторам не удалось выделить компоненты, связанные с разными каналами рекомбинации, и исследовать характеристики каждой из них. Это не только затрудняет доказательство существенного вклада поверхностных каналов рекомбинации, но и может быть одной из причин расхождения между результатами разных авторов в определении ширины запрещенной зоны кристаллитов. Поэтому вопрос о вкладе в свечение пористого кремния каналов рекомбинации разной природы является важной задачей.

[¶] E-mail: korsunsk@ukr.net

В настоящей работе наряду с полосой, обусловленной рекомбинацией экситонов в кремниевых кристаллитах, наблюдалось появление при 77 К дополнительной более коротковолновой полосы в результате хранения образцов на воздухе (в процессе старения). Показано, что широкая полоса, обычно наблюдающаяся в окисленном пористом кремнии, является суперпозицией указанных полос ФЛ.

2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния были изготовлены методом электрохимического травления кремниевой подложки КДБ-10 с ориентацией (100) в электролите на основе плавиковой кислоты состава $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$. Плотность тока и время анодирования составляли 20 mA/cm^2 и 10 мин соответственно. При этом полученные образцы не содержали макропор. Спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ исследовались в области температур $T = 77\text{--}300 \text{ K}$ на установке, описанной в [24]. Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер ЛГИ-501 и ксеноновая лампа с решеточным монохроматором МДР-23.

3. Экспериментальные результаты

Спектры ФЛ свежеприготовленных слоев пористого кремния при 77 К, измеренные при возбуждении излучением с длиной волны 337 нм, содержат одну полосу в инфракрасной области спектра (далее ИК-полоса) с шириной на половине высоты $\sim 0.14 \text{ eV}$ (рис. 1, *a*, кривая 1). Хранение образцов на воздухе в течение 2 недель приводит к уменьшению интенсивности ФЛ, а также постепенному уширению полосы (до $\sim 0.17 \text{ eV}$) и смещению ее максимума в высокоэнергетическую область (кривые 2, 3). Одновременно появляется с коротковолновой стороны дополнительная красная полоса люминесценции (далее К-полоса). Как следует из разложения кривой 3 (рис. 1, *b*), максимум этой полосы находится при $\sim 1.69 \text{ eV}$, а ширина составляет $\sim 0.2 \text{ eV}$. Через 3 месяца интенсивность ФЛ существенно возрастает, причем ее спектр снова содержит только одну полосу. Однако ее ширина на полувысоте ($0.35\text{--}0.4 \text{ eV}$) существенно превышает ширину исходной инфракрасной полосы, а максимум смещен в высокоэнергетическую сторону до 1.55 eV (кривая 4). При более длительном старении (1 год) полоса смещается в высокоэнергетическую область до 1.69 eV и продолжает возрастать по интенсивности (кривая 5).

При 300 К в свежеприготовленных образцах ФЛ, как правило, не регистрируется, но появляется в процессе старения и постепенно возрастает по интенсивности. При этом в спектре наблюдается всегда одна полоса, которая сначала смещается в низкоэнергетическую, а затем в высокоэнергетическую сторону (кривые 3'–5').

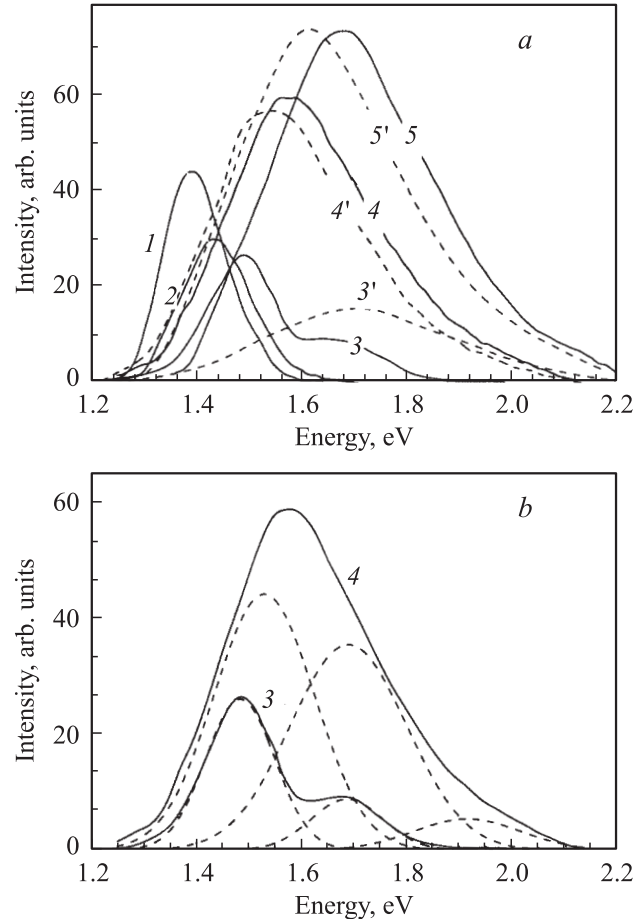


Рис. 1. *a* — трансформация спектра ФЛ пористого кремния в процессе старения при 77 К (1–5) и 300 К (3'–5'). Время старения: 1 — 0 дней (свежеприготовленный образец), 2 — 3 дня, (3, 3') — 14 дней, (4, 4') — 3 месяца, (5, 5') — 1 год. *b* — разложение спектров 3 и 4 на гауссианы.

Оказалось, что спектры ФЛ исследованных образцов зависят от энергии фотонов возбуждения E_{exc} . Для свежеприготовленного образца при 77 К максимум ФЛ при изменении E_{exc} от 3.68 до 2.48 эВ смещается от 1.38 до 1.37 эВ (не показано). После старения это смещение становится более заметным: через 7 дней при таком же изменении E_{exc} ИК-полоса смещается с 1.44 до 1.38 эВ.

Появление в спектре ФЛ хорошо выделенной дополнительной полосы является доказательством присутствия в пористом кремнии, как минимум, двух каналов излучательной рекомбинации, один из которых возникает в процессе старения. Существенно следующее: хотя при более длительном старении в спектре наблюдается снова одна полоса, ее значительная ширина позволяет предположить, что она является суперпозицией К- и ИК-полос.

Информация, подтверждающая это предположение, содержится в температурных зависимостях энергии максимума (E_{max}) широкой полосы и интенсивности ее ИК- и К-крыльев (рис. 2, *a*, *b*).

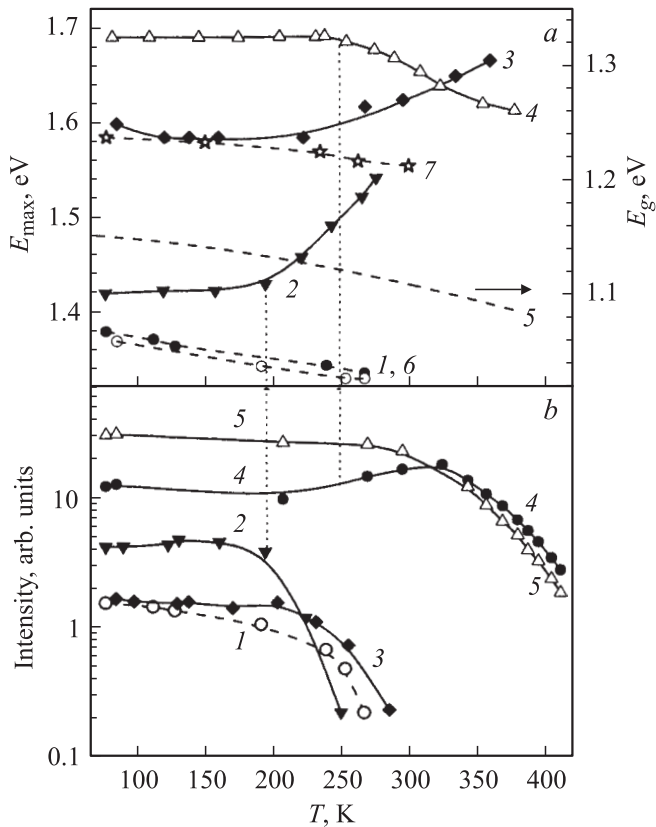


Рис. 2. *a* — температурные зависимости энергии максимума ФЛ свежеприготовленного образца (1, 6), после 3 дней (2), 3 месяцев (3) и 1 года (4, 7) старения; (1–4) — $E_{exc} = 3.68$ эВ, (6, 7) — $E_{exc} = 2.48$ эВ; 5 — температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g объемного кремния. *b* — зависимость интенсивности ИК-полосы в свежеприготовленном образце (1), а также ИК-крыла (2, 4) и К-крыла (3, 5) суммарной полосы после 3 дней (2, 3) и 1 года (4, 5) старения.

Температурные зависимости энергии максимума исходной и широкой полос ФЛ, измеренные при возбуждении светом с энергией фотона $E_{exc} = 3.68$ эВ, представлены кривыми 1–4 на рис. 2, *a*. Важной особенностью этих зависимостей является то, что характер смещения максимума широкой полосы с ростом температуры сложным образом зависит от времени старения. Максимум исходной полосы ФЛ при повышении температуры смещается в низкоэнергетическую сторону (кривая 1), причем величина этого смещения близка к изменению ширины запрещенной зоны объемного кремния (кривая 5 [25]). При малых временах старения знак смещения максимума полосы изменяется на противоположный (кривые 2, 3), а при больших временах его положение до 250 К не зависит от температуры, а затем он смещается в низкоэнергетическую сторону (кривая 4).

На рис. 2, *a* приведены также температурные зависимости положения максимума полосы ФЛ для свежеприготовленного образца (кривая 6) и после его старения в течение 1 года (кривая 7), измеренные при

возбуждении светом с $E_{exc} = 2.48$ эВ. Видно, что для образца в исходном состоянии зависимости, измеренные при возбуждении светом с разными E_{exc} , совпадают (кривые 1, 6), в то время как после старения — существенно различаются (кривые 4, 7).

Зависимости интенсивности ФЛ от температуры приведены на рис. 2, *b*. Для свежеприготовленного образца температурная зависимость интенсивности люминесценции измерялась при регистрации в максимуме полосы ФЛ. В остальных случаях для анализа поведения компонент широкой полосы эти зависимости измерялись для энергий фотонов 1.4 эВ (ИК-крыло) и 1.8 эВ (К-крыло). Выбор указанных значений энергий детектирования определяется тем, что они находятся за пределами области перекрытия К- и ИК-полос независимо от времени старения, что видно из разложения спектров (рис. 1, *b*).

Как видно из рис. 2, *b*, начиная с 77 К интенсивность исходной полосы ФЛ (кривая 1) монотонно уменьшается с ростом температуры (температурное гашение). При старении начало области температурного гашения ФЛ смещается в область более высоких температур (кривые 2–5). Однако детальное поведение ИК- и К-крыльев различается. Для 3 дней старения К-крыло начинает гаситься при более высоких температурах и менее резко, чем ИК-крыло. При дальнейшем старении ситуация меняется на противоположную: К-крыло гасится раньше и более резко, чем ИК-крыло, причем перед началом гашения интенсивность последнего возрастает (кривые 4, 5).

Как видно из сопоставления кривых на рис. 2, *a, b*, характер смещения положения максимума широкой полосы определяется перераспределением интенсивностей ИК- и К-крыльев. В случае высокоэнергетического смещения максимума с ростом температуры относительный вклад К-крыла возрастает, а ИК-крыла уменьшается (рис. 2, *b*, кривые 2, 3); в случае низкоэнергетического смещения — наоборот. Отметим, что одновременно происходит уменьшение ширины полосы, что согласуется с преимущественным уменьшением интенсивности одной из компонент. Таким образом, широкая полоса действительно является суперпозицией разных полос.

Как видно из рис. 2, *a* (кривая 4), положение максимума суммарной полосы после длительного старения не смещается с температурой вплоть до 250 К, когда начинается ее температурное гашение, сопровождающееся уменьшением вклада в спектр К-компоненты. Это позволяет утверждать, что К-компонента при $T < 250$ К доминирует в спектре ФЛ, а ее положение не зависит от температуры. При этом оно совпадает с положением К-полосы, наблюдающейся при 77 К после старения в течение 2 недель. Последнее позволяет отождествить К-компоненту с К-полосой и свидетельствует также о том, что положение последней не изменяется в процессе старения. Отождествить ИК-компоненту с ИК-полосой позволяют одинаковые температурные смещения их максимумов, что свидетельствует об их общей природе. Отметим, что причиной перекрытия К- и ИК-полос

является смещение ИК-полосы в процессе старения в высокоэнергетическую сторону (рис. 2, а, кривые 1, 2, 3). Отметим, что ИК-полоса отличается от К-полосы зависимостью положения максимума от температуры, что свидетельствует об их различной природе.

4. Обсуждение результатов

4.1. Зависимость характеристик ИК- и К-полос от времени старения

Зависимость положения максимума и интенсивности ИК-полосы от времени старения может быть получена из спектров ФЛ в тех случаях, когда она в них доминирует. Это имеет место для разных времен старения и температур в следующих случаях: в свежеприготовленных образцах ИК-полоса доминирует при всех E_{exc} , в то время как после старения — только при низкоэнергетическом возбуждении. Действительно, температурное смещение максимума ФЛ в последнем случае подобно смещению максимума в свежеприготовленном образце. Кроме того, ИК-полоса доминирует при низких температурах и разных E_{exc} в образцах, состаренных в течение не более 2 недель. В случаях, когда К- и ИК-полосы сильно перекрываются, характеристики последней могут быть приблизительно оценены на основании анализа характеристик суммарной полосы.

Зависимости положения максимума ИК-полосы от времени старения при 77 К и двух энергиях возбуждения $E_{exc} = 3.68$ и 2.48 эВ приведены на рис. 3 (кривые 1, 2). Отметим, что в первом случае для образца после 3 месяцев старения мы воспользовались значением энергии максимума суммарной полосы, учитывая, что при повышении температуры он смещается в высокоэнергетическую сторону. Это означает, что в спектре ФЛ при 77 К доминирует ИК-компонент. Энергия максимума ИК-полосы при времени старения 1 год

оценивалась из энергии максимума суммарной полосы при 370 К. При этой температуре вклад К-компоненты существенно уменьшается, что и является причиной низкоэнергетического смещения максимума. Поэтому в качестве верхнего предела положения ИК-полосы было взято значение энергии максимума суммарной полосы при $T = 370$ К, которое затем пересчитывалось для 77 К с учетом температурного смещения ИК-полосы.

Для получения зависимости интенсивности ИК-полосы от времени старения во всем исследованном диапазоне времен мы использовали значения интенсивностей на низкоэнергетическом крыле суммарной полосы (1.4 эВ при 77 К) с учетом смещения положения максимума ИК-полосы от времени старения. Полученная таким образом зависимость приведена на рис. 3 (кривая 3). Там же показаны значения интенсивности максимума ИК-полосы для диапазона времен старения, где ИК-полоса наблюдается отдельно (рис. 3, кривая 4). Как видно из рисунка, эти зависимости подобны и показывают, что интенсивность ИК-полосы сначала уменьшается, затем значительно возрастает.

Как отмечалось, К-полоса доминирует в спектрах ФЛ после длительного старения образцов в диапазоне температур 77–250 К при коротковолновом возбуждении. В отличие от ИК-полосы, положение ее максимума не зависит от времени старения. Учитывая последнее, для получения зависимости ее интенсивности от времени старения можно воспользоваться измерениями интенсивности на коротковолновом крыле суммарной полосы без введения дополнительной коррекции.

Зависимость интенсивности К-полосы от времени старения, измеренная при 77 К, энергии детектирования 1.8 эВ и $E_{exc} = 3.68$ эВ, приведена на рис. 3 (кривая 5). Как видно, интенсивность К-полосы резко возрастает с ростом времени старения, так что при длительном старении она превышает интенсивность ИК-полосы.

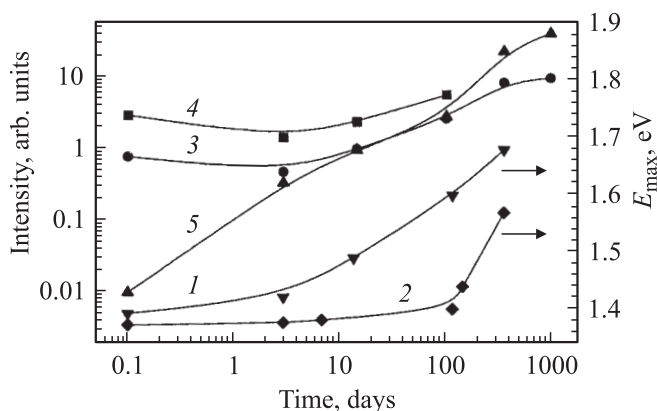


Рис. 3. Зависимости положения максимума ИК-полосы ФЛ (1, 2), интенсивности ИК-крыла суммарной полосы (3) и интенсивности ИК-полосы (4) от времени старения при энергиях возбуждения $E_{exc} = 3.68$ (1, 3, 4) и 2.48 эВ (2). 5 — зависимость интенсивности К-полосы от времени старения при $E_{exc} = 3.68$ эВ. Температура измерений 77 К.

4.2. Распределение центров свечения по глубине слоя

Анализ спектров ФЛ, измеренных при возбуждении светом с разными E_{exc} , позволяет получить информацию о распределении центров свечения, обуславливающих К-полосу. Как отмечалось выше, при низкоэнергетическом возбуждении в спектре ФЛ всегда доминирует ИК-полоса. Вклад К-полосы хорошо регистрируется только при высокоэнергетическом возбуждении, что соответствует поверхностно поглощаемому свету. Это позволяет сделать следующие выводы: К-полоса присутствует главным образом в приповерхностной области пористого слоя, и толщина этой области существенно меньше глубины поглощения излучения с $E_{exc} = 2.48$ эВ, поскольку при таком возбуждении вклад К-полосы не заметен. В то же время ИК-полоса присутствует во всем пористом слое. Однако, как отмечалось выше, ее параметры на поверхности и в глубине различаются.

4.3. Природа полос и модель излучательных переходов

ИК-полоса. Ее характерными особенностями являются высокоэнергетическое смещение максимума и увеличение ширины на полувысоте с ростом времени старения, а также низкоэнергетическое смещение максимума с ростом температуры, близкое к изменению ширины запрещенной зоны объемного кремния.

Высокоэнергетическое смещение в результате старения является типичным признаком полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в кремниевых кристаллитах, и объясняется увеличением ширины запрещенной зоны при уменьшении их размеров в результате окисления. Как было показано нами ранее [26], старение исследованных образцов в течение уже 3 дней приводит к значительному увеличению интенсивности линий инфракрасного поглощения, обусловленных связями Si–O, и низкочастотному смещению линии рамановского рассеяния, соответствующей кристаллитам [27]. Это свидетельствует об уменьшении их размеров, а также подтверждает высокую скорость их окисления. Уменьшением размеров кристаллитов объясняется и увеличение ширины полосы. Последнее обусловлено тем, что дисперсия кристаллитов по энергиям возрастает с уменьшением их среднего размера. Приведенные факты позволяют приписать ИК-полосу рекомбинации экситонов в кремниевых кристаллитах. С этим согласуется и величина смещения ее максимума с ростом температуры. Подобное смещение наблюдалось также в системах Si/SiO₂, полученных ионной имплантацией Si в SiO₂ [28], и свидетельствует о том, что температурные зависимости интенсивности свечения нанокристаллитов различных размеров, дающих вклад в полосу ФЛ, одинаковы.

Типичной для пористого кремния является и немонотонная зависимость интенсивности полосы, обусловленной кристаллитами, от времени старения [29–32]. Это связано с протеканием нескольких процессов. Начальное уменьшение интенсивности объясняют обычно десорбцией водорода или комплексов SiH_x [30,31] и образованием оборванных связей кремния, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Последующий рост интенсивности объясняется пассивацией кислородом оборванных связей кремния, образовавшихся при десорбции водорода [32,33]. Однако, как видно из рис. 3 (кривая 3), при длительном старении интенсивность ИК-полосы превышает ее исходное значение. Таким образом, пассивация оборванных связей, очевидно, не является единственной причиной роста интенсивности ФЛ. Другими причинами могут быть увеличение вероятности оптических переходов при уменьшении размеров кристаллитов [1,2,4], а также увеличение высоты поверхностного потенциального барьера в результате их окисления [34]. С последним согласуется смещение при старении начала температурного гашения ИК-полосы в область более высоких температур, а также рост его энергии активации (от 100 мэВ в свежеприготовленном образце до 300 мэВ после старения в течение 1 года).

Исследование зависимости положения максимума ИК-полосы от энергии возбуждающего излучения и времени старения позволяет получить информацию о пространственном распределении размеров кристаллитов (или вариации диаметра кремниевых столбиков) по глубине слоя и его изменении при старении. Зависимости максимума ИК-полосы, измеренные в большем диапазоне времен старения при возбуждении поверхностно- и объемно-поглощаемым светом, представлены на рис. 3 (кривые 1, 2) и отражают скорость окисления кристаллитов вблизи поверхности и в глубине слоя.

Оценка размеров кристаллитов в исследованных образцах была проведена нами в [27] методом рамановского рассеяния. Оказалось, что полученные нами значения энергии излучательных переходов в кристаллитах значительно меньше, чем приведенные, например, в [7,8]. Можно думать, что это связано с наложением в случае [7,8] коротковолновых полос другой природы. Отметим также, что полученные нами энергии излучательных переходов хорошо согласуются с данными [5,6], полученными для квантовых точек.

К-полоса. Что касается К-полосы, то она обладает следующими характерными особенностями. Она отсутствует в свежеприготовленных образцах и появляется в процессе их старения. С ростом времени старения ее интенсивность возрастает сильнее, чем интенсивность ИК-полосы, а энергия ее максимума не зависит от температуры и размеров кристаллитов. Кроме того, обуславливающие ее центры свечения локализованы преимущественно в тонкой приповерхностной области пористого слоя.

Приведенные данные позволяют связать появление К-полосы с окислением кристаллитов. При этом локализацию соответствующих центров естественно объяснить тем, что при старении преимущественно окисляется поверхность слоя из-за более затрудненного доступа кислорода в глубину. О последнем свидетельствует и более слабое изменение размеров кристаллитов при старении в глубине слоя.

Как отмечалось выше, с окислением может быть связано появление дополнительных каналов рекомбинации, в частности каналов, связанных с рекомбинацией экситонов, локализованных на связях Si=O или в потенциальной яме на границе Si/SiO₂, а также с рекомбинацией носителей через центры в окисле.

В модели экситонов, локализованных на связях Si=O, предполагается существование в пористом кремнии двух каналов рекомбинации: экситонов в кремниевых кристаллитах и экситонов, локализованных на связях Si=O. При этом в случае, если ширина запрещенной зоны кристаллитов меньше энергии локализованного экситона, доминирует рекомбинация внутри кристаллитов, и наоборот. Таким образом, при старении интенсивность полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в кремниевых кристаллитах, должна уменьшаться, а интенсивность полосы, возникающей при окислении, возрастать. Однако, как показывают приведенные выше результаты, при старении возрастает интенсивность обеих

полос. Кроме того, поскольку окисление кристаллитов происходит не только на поверхности, но и в глубине слоя, К-полоса должна была бы наблюдаться при разных E_{exc} , что не подтверждается экспериментом. Это же можно сказать и относительно модели, предложенной в [14].

Гораздо лучше согласуется с экспериментом модель рекомбинации на дефектах в окисле. Известно, что красная полоса ФЛ, подобная рассматриваемой, наблюдается в силикатных стеклах [35] и обычно связывается с внутрицентровыми переходами. Это согласуется с установленной нами независимостью положения максимума К-полосы от температуры. Подобная полоса наблюдалась также в естественно и термически окисленном пористом кремнии [17,21] и системах Si/SiO₂, полученных магнетронным распылением [35]. В работе [35] приведены дополнительные аргументы в пользу связи этой полосы с центрами в окисле, основанные на исследовании зависимости интенсивности полосы от количества и размеров кремниевых кристаллитов в системе. Относительно природы центров свечения на основании полученных данных можно высказать лишь некоторые предположения. Поскольку окисление кристаллитов происходит как на поверхности, так и в глубине слоя, а К-полоса наблюдается только в тонкой поверхностной области, можно предположить, что соответствующие центры свечения обусловлены или определенными нарушениями состава окисла (отличающегося в глубине и на поверхности), или адсорбцией каких-то примесей из атмосферы.

5. Заключение

Таким образом, в пористом кремнии существенный вклад в спектр ФЛ кроме рекомбинации в кристаллитах дает канал рекомбинации, связанный с присутствием окисла на их поверхности. Этот вклад зависит от времени старения, а также от температуры измерения и глубины проникновения возбуждающего излучения. В частности, после длительного старения при поверхностном возбуждении канал рекомбинации, обусловленный присутствием окисла, может доминировать. В этом случае характеристики полосы, обусловленной рекомбинацией экситонов в кристаллитах, могут быть получены из анализа зависимости спектров ФЛ от температуры и длины волны возбуждающего света. Такой анализ показал, что старение приводит не только к появлению полосы, связанной с окислом, но и к увеличению интенсивности полосы, обусловленной кристаллитами. Положение ее максимума оказалось более низкоэнергетическим, чем в ряде экспериментальных и теоретических работ.

Список литературы

- [1] M.S. Hybersen. Phys. Rev. Lett., **72**, 1514 (1994).
- [2] C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. J. Luminecs., **57**, 249 (1993).
- [3] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27** (5), 871 (1993).

- [4] W.L. Wilson, P.F. Szajowski, L.E. Brus. Science, **262**, 1242 (1993).
- [5] J. Heitman, R. Scholz, M. Schmidt, M. Zacharias. J. Non-Cryst. Sol., **299–302**, 1075 (2002).
- [6] Y. Kanzawa, T. Kageyama, S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Sol. St. Commun., **107**, 533 (1997).
- [7] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura. Phys. Rev. B, **48**, 2827 (1993).
- [8] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82**, 197 (1999).
- [9] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).
- [10] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [11] Yu.A. Skryshevskii, V.A. Skryshevskii. J. Appl. Phys., **89**, 2711 (2001).
- [12] Ф.В. Агекян, А.Ю. Степанов. ФТТ, **45** (10), 1800 (2003).
- [13] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brunhead. J. Phys.: Condens. Matter, **5**, L91 (1993).
- [14] Y. Kanemitsu, Sh. Okamoto. Phys. Rev. B, **56**, R1696 (1997).
- [15] А.Л. Добряков, В.А. Караванский, С.А. Коваленко, С.П. Меркулова, Ю.Е. Лозовик. Письма ЖЭТФ, **71** (7–8), 430 (2000).
- [16] R. Merlin. Sol. St. Commun., **102**, 207 (1997).
- [17] M. Chang, Y.F. Chen. J. Appl. Phys., **82**, 3514 (1997).
- [18] J. Wang, L. Song, B. Zon, M.A. El-Sayed. Phys. Rev. B, **59**, 5026 (1999).
- [19] J.C. Fan, C.H. Chen, Y.F. Chen. Appl. Phys. Lett., **72**, 1605 (1998).
- [20] G.G. Qin, H.Z. Song, B.R. Zhang, J. Lin, J.Q. Duan, G.Q. Yao. Phys. Rev. B, **54**, 2548 (1996).
- [21] S.M. Prokes, O.J. Glembocki. Phys. Rev. B, **49**, 2238 (1994).
- [22] G.G. Qin, Y.Q. Jia. Sol. St. Commun., **86**, 559 (1993).
- [23] X.L. Wu, S.J. Xiong, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao, G.G. Siu, M.J. Stokes. Phys. Rev. B, **62**, R7759 (2000).
- [24] L. Khomenkova, N. Korsunska, T. Torchynska, V. Yukhimchuk, B. Jumayev, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedrzejewski. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 13 217 (2002).
- [25] Y.P. Varshni. Physica, **34**, 149 (1967).
- [26] N.E. Korsunskaya, E.B. Kaganovich, L.Yu. Khomenkova, B.M. Bulakh, B.R. Dzhumaev, G.V. Beketov, E.G. Manoilov. Appl. Surf. Sci., **166**, 349 (2000).
- [27] N.E. Korsunskaya, L.Yu. Khomenkova, V.A. Yuchimchuk, B.M. Bulakh, T.V. Torchinskaya. Appl. Surf. Sci., **243**, 30 (2005).
- [28] M.L. Brongersma, P.G. Kik, A. Polman, K.S. Min, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **76**, 351 (2000).
- [29] Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев, Л.Ю. Хоменкова, Б.М. Булах. ФТП, **31** (8), 908 (1997).
- [30] C. Tsai, K.-H. Li, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, D.S. Kinosky, J.T. Irby, S.K. Banerjee, A.F. Tasch, Joe C. Campbell, B.K. Hance, J.M. White. Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992).
- [31] N.H. Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau, Ph. De Donato. Appl. Phys. Lett., **65**, 82 (1994).
- [32] Y. Xiao, M.J. Heben, J.M. McCullough, Y.S. Tsuo, J.I. Pankove, S.K. Deb. Appl. Phys. Lett., **62**, 1152 (1993).
- [33] B. Huy, P.H. Binh, B.Q. Diep, P.V. Luong. Physica E, **17**, 134 (2003).
- [34] Yu.V. Kryuchenko, A.V. Sachenko. Physica E, **14**, 299 (2002).
- [35] L. Khomenkova, N. Korsunska, V. Yukhimchuk, B. Jumayev, T. Torchynska, A. Vivas Hernandez, A. Many, Y. Goldstein, E. Savir, J. Jedrzejewski. J. Luminecs., **102–103**, 705 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of oxidation process on the photoluminescence efficiency and spectra of porous silicon

B.M. Bulakh, N.E. Korsunskaya, L.Yu. Khomenkova, T.R. Stara, M.K. Sheinkman

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract The photoluminescence spectra of porous silicon as well as their excitation energy and temperature dependencies have been investigated. It is shown that the infrared band observed in as-prepared samples is a result of exciton recombination in silicon crystallites. The appearance of well separated additional emission band shifted towards higher energy in comparison to crystallite-related one was observed at the initial stage of oxidation. This band is proposed to be due to carrier recombination on defects in silicon oxide. It is shown that the broad band observed after prolonged aging is a superposition of the crystallite- and oxide-related bands. The dependencies of both peak positions and intensities on the aging time and the temperature as well as the information about the depth distribution of oxide-related centers have been obtained.