

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

М. С. Бреслер, И. Н. Яссиевич

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 30 ноября 1992 г. Принята к печати 2 декабря 1992 г.)

Дан обзор методов получения и оптических свойств пористого кремния. Интенсивная люминесценция, наблюдаемая в пористом кремнии в видимой области спектра, обусловлена образованием в процессе травления кремния квантовых нитей с диаметрами около 20—30 Å. Обсуждаются эксперименты по кинетике люминесценции, показавшие наличие иерархии времен жизни. Пористый кремний является перспективным материалом для создания светодиодов, совместимых с кремниевой электроникой.

Кремний — основной материал современной электроники и вряд ли будет заменен каким-либо другим полупроводником в обозримом будущем. Вместе с тем он не может использоваться в интегральных оптоэлектронных приборах из-за того, что он представляет собой непрямой полупроводник с очень слабой излучательной эффективностью, а излучение наблюдается в инфракрасной области спектра ($\lambda \approx 1.3$ мкм, $\epsilon_g = 1.1$ эВ).

В 1990 г. произошла небольшая сенсация: Кэнхем [1] обнаружил, что пористый кремний — материал, известный с середины 50-х годов и изучавшийся для приготовления на его основе диэлектрика в интегральных схемах [2], — при фотовозбуждении сильно излучает в видимой области спектра. Пористый кремний (ПК) получается при анодировании подложек из кристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты и последующем химическом травлении в концентрированной HF.

На рис. 1 представлены данные [1] по люминесценции пористого кремния. Спектры излучения находятся в видимой области и по мере увеличения времени химического травления образцов сдвигаются в сторону меньших длин волн, причем одновременно возрастает интенсивность люминесценции.

Получение и исследование свойств пористого кремния

Опишем коротко методы получения и исследования свойств пористого кремния.

Процесс анодирования производится в водных или спиртовых растворах HF с концентрацией плавиковой кислоты от 20 до 50%. Изменяя плотность тока (10—80 мА/см²) и времена анодирования (5—60 мин), можно изменять характерные размеры элементов микроструктуры, толщину пористого слоя (от нескольких единиц до сотни мкм) и другие характеристики материала. Еще раньше было установлено, что процесс анодирования приводит к образованию квантовых нитей с диаметрами от нескольких единиц до сотен нм. Существуют экспериментальные факты, показывающие, что процесс анодного травления чувствителен к кристаллографической ориентации: в определенных условиях квантовые нити,

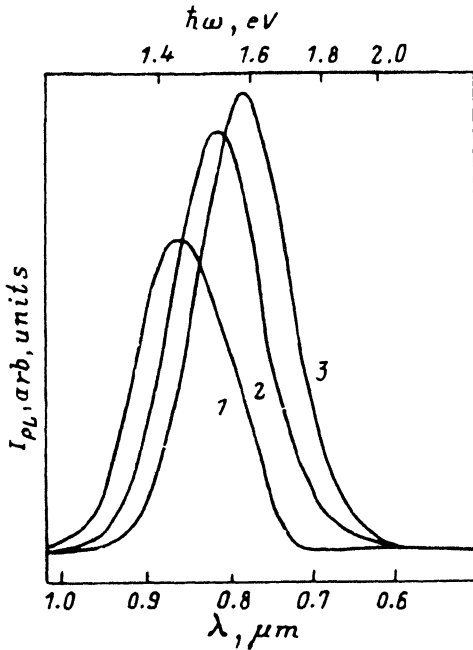


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пористого кремния при 300 К после травления анодированного образца в 40%-м растворе HF. Время травления, ч: 1—1, 2—2, 3—6. I_{PL} — интенсивность фотолюминесценции.

получающиеся при травлении, ориентированы преимущественно вдоль кубической оси (т. е. в направлении $[100]$). Однако в зависимости от режима анодирования система нитей может быть и менее регулярной, напоминая не набор нитей, вытянутых в одном направлении, а структуру типа коралла или губки $[3, 4]$.

После анодирования производится дальнейшее химическое растворение получившегося пористого слоя в концентрированной плавиковой кислоте для получения более тонких нитей и более стабильных характеристик образцов ПК $[1]$. Химическое растворение может быть заменено электрохимическим окислением, уменьшающим поперечные размеры кремниевых нитей при сохранении их механической прочности (за счет превращения поверхностного слоя нити в окисел) и низкой скорости поверхностной рекомбинации $[5]$.

Состояние ПК характеризуется параметром, называемым «пористость», т. е. отношением пустого объема (объем пор) к общему объему пористого слоя образца, средним размером элементов микроструктуры и распределением размеров вокруг этого среднего.

На рис. 2 показана идеализированная ситуация для трех значений пористости в случае, когда все квантовые нити образуют регулярную структуру.

Исследование физических характеристик образцов ПК производится с помощью дифракции рентгеновских лучей и электронов, а также электронной микроскопии. При этом на микрофотографиях удалось отчетливо зарегистрировать кораллоподобные структуры, микроразмерами которых являются квантовые нити с размерами порядка единиц нм $[4]$.

Важным экспериментальным результатом является обнаружение водородосодержащих групп SiH_2 , покрывающих поверхность нитей ПК (т. е. всю внутреннюю поверхность ПК) $[6]$. Считается, что это обстоятельство является причиной исключительно низкой скорости поверхностной рекомбинации в ПК, что обеспечивает квантовый выход излучения, значительно более высокий, чем в

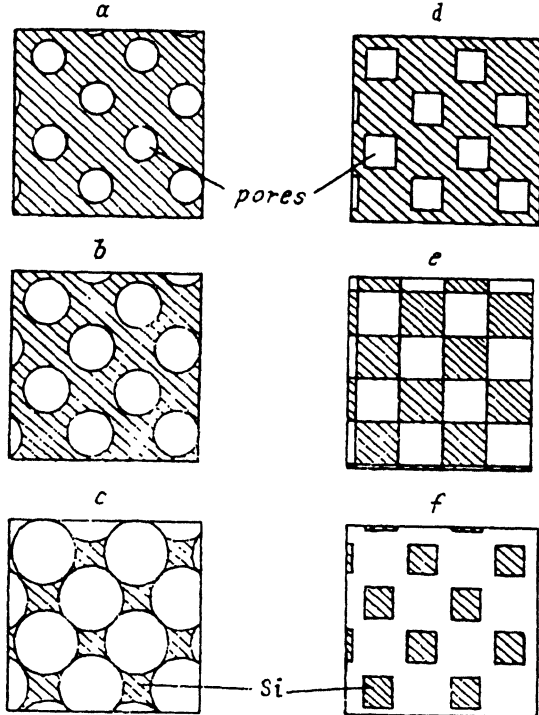


Рис. 2. Идеализированная картина анодированной подложки из кремния с ориентацией [100]. *a*–*c* – цилиндрические поры, *d*–*f* – прямоугольные поры [1]. Пористость образцов, %: *a*, *d* – 25, *b*, *e* – 50, *c*, *f* – 80.

кристаллическом кремнии. Десорбция водорода с поверхности нитей приводит к гашению люминесценции, которая, однако, может быть восстановлена, если снова покрыть поверхность ПК водородом [6].

Мы хотим специально остановиться на одном из методов исследования физических свойств ПК, а именно на рамановском комбинационном рассеянии. Рамановское рассеяние может дать ценную информацию о микроструктуре ПК, в частности ответить на вопрос, представляет ли собой ПК структуру, сформированную из системы квантовых нитей с диаметрами, распределенными около некоторого характерного значения, или он является фрактальной системой с хаотическим набором микроэлементов.

Прежде всего напомним, что спектр рамановского рассеяния первого порядка в кристаллическом кремнии состоит из одной линии, имеющей лоренцову форму и расположенной на частоте оптического фонона, отвечающего точке Γ зоны Бриллюэна, $\omega_0 = 520 \text{ см}^{-1}$. Такое положение линии определяется практически нулевым значением волнового вектора фотона. Напротив, в аморфном кремнии рамановский спектр представляет собой широкую полосу с максимумом, смещенным от частоты ω_0 в сторону более низких частот. Хорошо известно, что форма линии рамановского спектра в аморфном материале отражает плотность состояний фононов.

В полупроводниковых нитях, поперечный размер которых сравним с постоянной кристаллической решетки, поперечный импульс фононов квантуется, и характерное значение фононной частоты сдвигается из точки Γ в точку $q = \pi/L$ в пространстве импульсов.

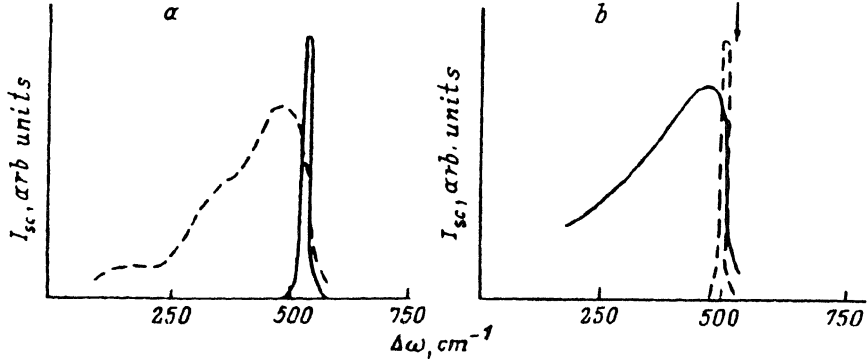


Рис. 3. Схематический вид спектров рамановского рассеяния образцов кремния. *a* — спектры объемного кристаллического (сплошная линия) и аморфного (штриховая) кремния, *b* — спектры квантовой нити из кремния в случае сохранения продольного импульса (штриховая линия) и несохранения его (сплошная); стрелкой указано положение линии рамановского рассеяния в объемном кристаллическом кремнии. I_{sc} — интенсивность рассеянного излучения.

Для поперечного размера квантовой нити, равного 20 Å, этот сдвиг в кремнии достигнет 5 см.

Вдали от межзонного резонанса матричный элемент рассеяния можно считать постоянным, и мы можем представить интенсивность рамановского рассеяния как интеграл

$$I(\omega) \sim \int \delta(\omega - \omega_q) \delta(q_z) dq_z, \quad (1)$$

где две δ -функции описывают законы сохранения энергии и продольной компоненты импульса фонона. В случае, если продольный импульс фонона сохраняется, мы вновь получаем лоренцову форму линии рамановского рассеяния, но линия оказывается сдвинутой относительно частоты ω_0 . Измеряя величину этого сдвига, можно определить характерный размер квантовой структуры. (Этот спектр показан пунктирной линией на рис. 3). Подчеркнем, что тот же самый результат получился бы и для случая трехмерного ограничения фононной системы, т. е. для случая квантовых точек, хотя, конечно, характерный размер, определяющий величину рамановского сдвига, был бы другим.

Следует рассмотреть еще один случай: рамановское рассеяние без сохранения продольной компоненты импульса фонона. В этом случае мы снова (как и для аморфного кремния) получаем рамановский спектр, пропорциональный плотности фононных состояний, хотя эта плотность состояний, разумеется, отличается от случая аморфного материала. В частности, для квантовых нитей при квадратичном законе дисперсии оптических фононов, $\omega_q = \omega_0 - Aq^2$, наблюдается пропорциональность, обратному квадратному корню из частоты сдвига (сплошная кривая на рис. 3), что соответствует корневой расходимости плотности состояний фононов. Рамановский сдвиг, как и раньше, определяется поперечным размером квантовой нити.

В действительности в ПК имеется распределение квантовых нитей по размерам, и в эксперименте для каждого из рассмотренных случаев будет наблюдаться спектр, усредненный по этому распределению.

Наконец, для фрактальной системы получится рамановский спектр, также пропорциональный плотности состояний, но отсутствие в структуре среднего характерного размера сделает спектр рассеяния похожим на тот, что наблюдается в аморфном кремнии.

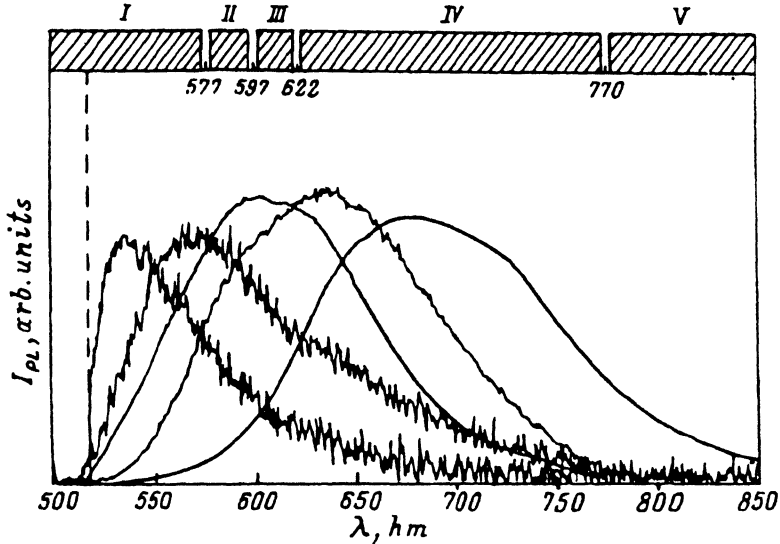


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции для нескольких образцов ПК [9] при возбуждении линией $\lambda = 488$ нм. Области спектра: I — зеленая, II — желтая, III — оранжевая, IV — красная, V — инфракрасная.

Все три описываемых типа спектров (лоренциан, спектр с корневой особенностью плотности состояний, спектр, характерный для аморфного материала) наблюдались в работе [7].

Следует заметить, что большой сдвиг рамановский линии не обязательно сопровождается соответствующим сдвигом линии люминесценции в сторону более высоких частот. Этот факт можно объяснить, если предположить, что рамановское рассеяние наблюдается для полного набора размеров квантовых нитей, существующего в системе, тогда как спектр люминесценции отражает конкуренцию процессов поверхностной и объемной (излучательной) рекомбинации, что и приводит к исключению из радиационных процессов самых тонких нитей.

Тем не менее мы можем констатировать, что результаты исследования рамановского рассеяния тесно связаны с технологией изготовления образцов ПК и позволяют характеризовать их микроструктуру.

Близкие экспериментальные результаты по рамановскому рассеянию были получены несколькими группами [8].

Фотолюминесценция

Наиболее широко исследовалась фотолюминесценция ПК.

Изменяя диаметр квантовых нитей, можно получить излучение в видимой области спектра от красного до зеленого (рис. 4). В работе [9] сообщается даже о наблюдении голубого свечения при возбуждении материала источником ультрафиолетового излучения.

Прежде всего изложим аргументы [1, 4], согласно которым отдается предпочтение квантово-размерному механизму фотолюминесценции ПК:

1) в работе [1] люминесценция наблюдалась во всех типах структур, кроме структур с максимальным диаметром пор;

2) кораллоподобные структуры, состоящие из нитей, и с масштабom размеров порядка нанометров действительно наблюдались, и была установлена корреляция между положением максимума спектров люминесценции и характерными размерами структуры;

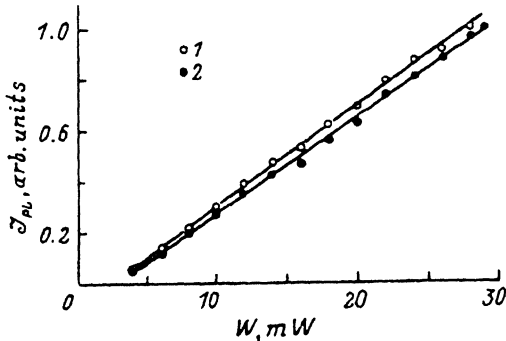


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции \mathcal{J}_{PL} ПК от мощности накачки W [11]. T, K : 1 — 300, 2 — 11.

3) люминесценция не связана с группами полисиланов на поверхности квантовых нитей, потому что ширина линии люминесценции значительно меньше, чем для люминесценции полисиланов;

4) интенсивность фотолюминесценции не зависит от площади поверхности нитей, т. е. площади внутренней поверхности образцов ПК, и, следовательно, не связана с природой поверхностного покрытия нитей;

5) люминесценция такого же характера наблюдалась для образцов, состоящих из микрокристаллов кремния с размерами порядка нанометров.

Квантовый выход люминесценции достигал при комнатной температуре $\sim 3\%$ [10].

В работе [11] наблюдалась линейная зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения (вместо квадратичного закона, который должен наблюдаться для свободных электронов и дырок) (рис. 5), а также экспоненциальная зависимость интенсивности люминесценции от температуры, которая указывает на существование энергии активации, близкой к энергии связи одномерного экситона (оценка такой энергии дает величину 50—60 мэВ) (рис. 6). Оба этих факта были интерпретированы авторами работы как свидетельство экситонного механизма рекомбинации в ПК.

Кинетические измерения указывают на существование целого спектра времен жизни от нескольких нс до 20 мс.

Нейлор с сотр. [12] измерили зависимость времени спада интенсивности люминесценции от длины волны и показали, что эта зависимость близка к

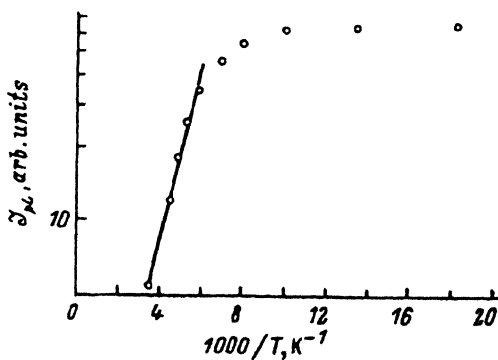


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции \mathcal{J}_{PL} ПК от температуры [11]. Энергия активации по высокотемпературному участку — 73 мэВ.

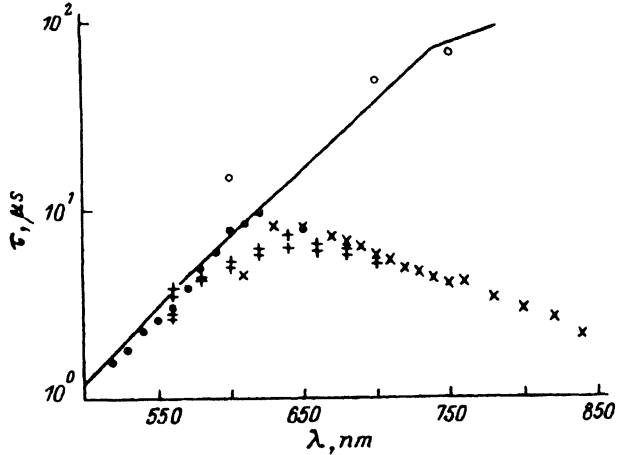


Рис. 7. Зависимость времени спада фотолуминесценции τ ПК от длины волны в спектре люминесценции [12].

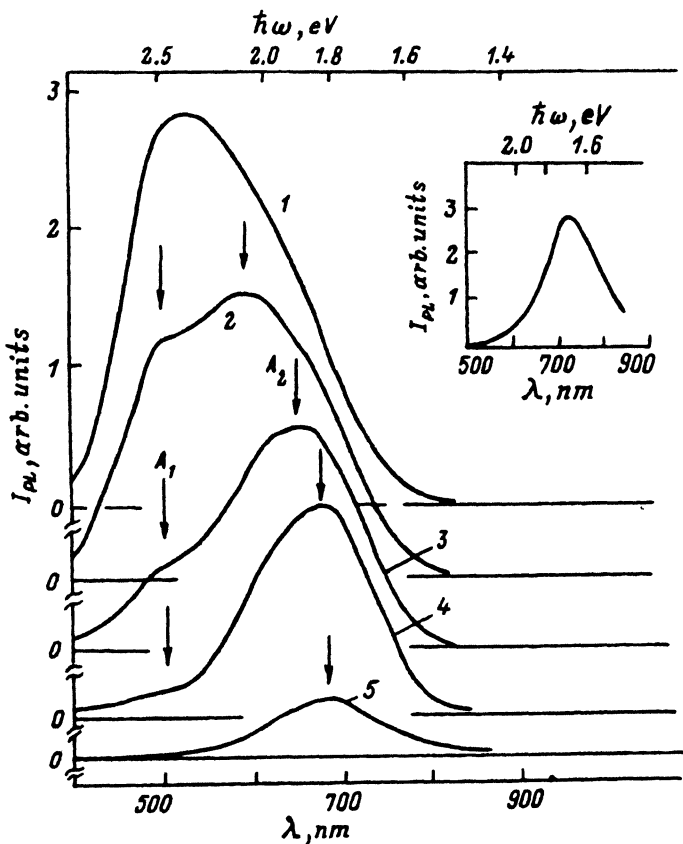


Рис. 8. Эволюция спектров фотолуминесценции, полученных методом спектроскопии с временным разрешением. A_1 и A_2 — две группы центров. Время задержки, нс: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100, 5 — 1000. Длина волны линий возбуждения — 0.337 мкм. $T = 300$ К. На вставке — спектр стационарной фотолуминесценции [14].

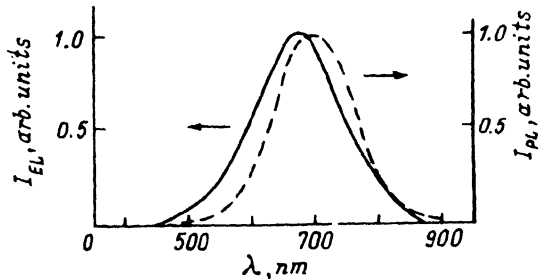


Рис. 9. Спектры интенсивности электролюминесценции I_{EL} (сплошная линия) и фотолюминесценции I_{PL} (штриховая) для одного и того же образца ПК [17].

экспоненциальному закону (рис. 7). Аналогичные результаты были получены также авторами [13]. Детальные исследования кинетики люминесценции были выполнены Ярошецким и его группой [14]. В этой работе исследовались наносекундные процессы в широком температурном интервале. Показано, что существуют две группы центров, которые мы можем условно назвать «голубыми» и «красными». В то время как голубые центры характеризуются быстрой (наносекундной) кинетикой, красные центры погибают с временами порядка микросекунд. Соответственно спектроскопия с временным разрешением регистрирует сдвиг максимума люминесценции со временем в сторону более низких частот (рис. 8). Спектр люминесценции в стационарном режиме возбуждения при комнатной температуре определялся излучением красных центров.

Ярошецкий с сотр. наблюдали также термостимулированную диффузию носителей, которая вызывает перераспределение частиц между двумя видами центров.

В работе [15] при исследовании фотолюминесценции ПК при низких температурах была найдена тонкая структура спектра фотолюминесценции с периодом около 50 мэВ. Авторы этой работы предположили, что, когда диаметр нитей становится порядка постоянной решетки, он начинает квантоваться, и для нитей, ориентированных вдоль направления [100], таким квантом длины (для поперечного размера) является расстояние $a/4$, где a — постоянная решетки. В этом случае в спектре появляется периодичность, связанная с размером $a/4$, которую удастся объяснить, подобрав средний размер нити $L \approx 30 \text{ \AA}$ и взяв соответствующие значения эффективных масс электронов и дырок.

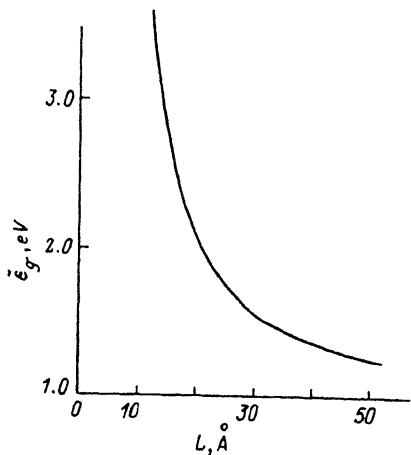
Тонкая структура спектров фотолюминесценции ПК наблюдалась также в работе [16], где предложено объяснение, аналогичное выдвинутому [15]. Следует, однако, заметить, что такую структуру наблюдали еще несколько исследователей, которые интерпретируют ее как проявление интерференции излучения люминесценции в тонком слое ПК (неопубликованные результаты).

Две экспериментальные группы [17, 18] первыми наблюдали электролюминесценцию ПК (рис. 9). Выпрямляющие контакты были получены на контакте ПК с подложкой кристаллического кремния и золотым электродом в первой работе и индиево-оловянным оксидом n -типа проводимости во второй. Контакт ПК с подложкой представлял собой гетеропереход вследствие различия энергий запрещенных зон.

Теория и обсуждение результатов

Попытаемся объяснить некоторые загадки пористого кремния. Мы будем рассматривать систему квантовых нитей, ориентированных преимущественно вдоль кубической оси кремния [100].

Рис. 10. Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны ПК от поперечного размера квантовой нити квадратного сечения для кремния в рамках изотропной модели валентной зоны.



В силу малой величины спин-орбитального расщепления в кремнии для валентной зоны можно пользоваться моделью, в которой три валентные зоны вырождены в точке Г. Мы будем также пользоваться изотропной моделью валентной зоны кремния. В зоне проводимости для квантовых нитей, ориентированных вдоль оси [001], наименьшие уровни энергии будут соответствовать четырем долинам, лежащим в плоскости (001).

Пространственное квантование электронного энергетического спектра приводит к собственным значениям энергии электронов и дырок, зависящим от эффективных масс и поперечного размера нити L (для простоты мы предполагаем, что поперечное сечение нити представляет собой квадрат).

Эффективная ширина запрещенной зоны

$$\tilde{\epsilon}_g = \epsilon_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2} \left(\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_b} \right) + \epsilon_x, \quad (2)$$

где

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_t} + \frac{1}{m_l} \right), \quad \frac{1}{m_b} = \gamma_1 - 2\gamma = \gamma_1 - \frac{2}{5} (2\gamma_2 + 3\gamma_3),$$

причем в первом приближении мы можем пренебречь энергией связи экситона.

На рис. 10 представлена зависимость ширины запрещенной зоны от размера квантовой нити. Хотя систематические исследования этой зависимости не проводились, совершенно очевидно, что имеется хорошее качественное согласие с данными по фотолюминесценции.

Сравнительно большую ширину полосы люминесценции можно объяснить неоднородным уширением. Если размеры квантовых нитей изменяются в пределах $L = 25 \pm 5 \text{ \AA}$, то максимум люминесценции расположен при 1.7 эВ, а ширина линии должна составить $\sim 0.5 \text{ эВ}$, что несколько больше, чем экспериментально наблюдаемая величина.

Большой интерес представляет выяснение причины сильного увеличения интенсивности фотолюминесценции, а также решение связанной с этим проблемы: остается ли пористый кремний непрямым полупроводником или происходит перестройка его энергетического спектра и он становится прямым.

Попытаемся ответить на этот вопрос.

Интенсивность люминесценции на единичный интервал частоты в модели квантовых нитей есть

$$I(\hbar\omega) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} |M|^2 \bar{n} \frac{e^2}{\hbar c} (\mu \hbar^2)^{1/2} \hbar\omega \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega - \tilde{\epsilon}_g}{k_0 T}\right)}{\sqrt{\hbar\omega - \tilde{\epsilon}_g}} \frac{n_i p_i}{(m_e m_b)^{1/2} k_0 T}, \quad (3)$$

где I и концентрации свободных электронов и дырок приведены на единицу длины квантовой нити, μ — приведенная эффективная масса, P — матричный элемент оператора импульса между блоховскими амплитудами зоны тяжелых дырок и зоны проводимости, остальные обозначения имеют обычный смысл. Матричный элемент

$$M = \int_0^L \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) e^{ik_0x} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right) dx \quad (4)$$

соответствует переходам между пространственно-квантованными состояниями валентной зоны и зоны проводимости, а k_0 — расстояние в k -пространстве между краем валентной зоны (точка Γ) и краем зоны проводимости (точка Δ вблизи от точки X).

Довольно грубое приближение дает

$$M \approx \frac{\sin(k_0L/2)}{(k_0L/2)} \quad (5)$$

Мы увидим далее, что пространственное ограничение движения электронов приводит к ослаблению закона сохранения импульса.

В трехмерном случае $L \gg a$, и M превращается в δ -функцию, которая делает непрямой излучательный переход запрещенным, если не учитывать взаимодействие с фононами или примесями.

Но при $L \approx a$ $M \approx (2/\pi)$, что ненамного меньше, чем для прямого перехода.

Для пористого кремния мы получаем $|M|^2 \approx 0.57$ для $L \approx a \approx 5 \text{ \AA}$ и $2.96 \cdot 10^{-3}$ для $L \approx 4a \approx 20$.

Время спада люминесценции для нити с поперечным размером L при излучательной рекомбинации есть

$$1/\tau = \int_0^\infty I(\hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (6)$$

Если учесть кулоновское взаимодействие электрона и дырки, т. е. связывание их в экситон, то получим выражение для экситонной люминесценции

$$I_x(\hbar\omega) = \frac{4}{3} \frac{P^2}{m_0^2 c^2} |M|^2 \bar{n} \frac{e^2}{\hbar c} \hbar\omega \frac{\hbar\tau_x^{-1}}{(\bar{\epsilon}_g - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\tau_x^{-2}} |\mathcal{F}(0)|^2 N_x \quad (7)$$

причем интенсивность экситонной люминесценции оказывается больше интенсивности зона-зонной рекомбинации свободных пар в

$$4 |\mathcal{F}(0)|^2 / n_i \approx (a_B n_i)^{-1}$$

раз.

Оценки, сделанные с помощью этой формулы (для $P^2/m_0 \sim 1$ эВ $|\mathcal{F}(0)|^2 \approx \approx a_B^{-1}$, где $a_B = 35 \text{ \AA}$ — боровский радиус экситона в кремнии), дают времена излучательной рекомбинации (при комнатной температуре) от 0.11 до 0.56 мкс для длин волн от 450 до 750 нм. При этом зависимость времени жизни от длины волны входит через матричный элемент M и должна быть близка к нелинейной, тогда как эксперимент дает экспоненциальную зависимость (рис. 7). В действительности, как будет показано далее, в ПК преобладает безызлучательная рекомбинация, в результате чего и квантовый выход люминесценции оказывается довольно низким. Тем не менее мы можем констатировать, что неточное сохранение импульса, связанное с пространственным квантованием,

значительно увеличивается вероятностью излучательных переходов. Заметим, что это усиление происходит по параметру $(k_0L)^{-2}$.

Существует еще одна физическая причина увеличения ширины запрещенной зоны в ПК. Пространственное квантование делает блоховские волны плохо определенными решениями соответствующего уравнения Шредингера. Физически это означает, что вследствие отражения электронных волн от границы происходит перемешивание блоховских волн, в частности смешиваются блоховские волны точек Γ и X зоны Бриллюэна. Хорошо известно, что взаимодействие двух уровней смещает их в противоположных направлениях по шкале энергий и эффективная ширина запрещенной зоны увеличивается. Такой подход был принят в нескольких теоретических работах [18]. Заметим, что перемешивание блоховских амплитуд происходит по параметру a/L , что для зонной структуры кремния, у которого $k_0 = 0.85 (2\pi/a)$, практически не отличается от параметра $(k_0L)^{-1}$. Таким образом, следовало бы учитывать одновременно оба фактора, приводящих к перестройке зонной структуры в пространственно-квантованной системе. Легко, однако, показать, что подмешивание волновой функции точки Γ к функции точки X не увеличивает вероятности излучательного перехода, так как соответствующая поправка к матричному элементу обращается в нуль (в силу того, что точка края зоны есть точка нулевого наклона). Поэтому такой подход не может объяснить значительное увеличение квантового выхода люминесценции в ПК по крайней мере до тех пор, пока мы не учитываем подмешивания волновых функций более высоких энергетических зон.

В работе [19] был выполнен численный расчет зонной структуры ПК в эмпирической модели сильной связи с учетом двух ближайших соседей. Рассматривалась система квантовых нитей, ориентированных вдоль оси [001], с поперечным сечением в виде квадрата, стороны которого направлены по осям [110] и [1 $\bar{1}$ 0]. Поверхность нитей предполагалась пассивированной водородом. Было показано, что при малых поперечных размерах нитей, $L < 31 \text{ \AA}$, кремний становится прямозонным полупроводником. Появление состояний зоны проводимости вблизи центра зоны Бриллюэна связывается в этой работе с удвоением периода решетки ПК вдоль оси [001] вследствие того, что наличие границ нарушает эквивалентность ребер [110] и [1 $\bar{1}$ 0]. Таким образом, происходит понижение симметрии структуры. Брэгговское рассеяние электронных волн на границе приводит в этом случае к уменьшению размера зоны Бриллюэна (в направлении оси квантовой нити) в два раза, что в свою очередь вызывает перенос точки X в точку Γ . Такое «складывание» зон (folding), вызванное поверхностным рассеянием электронных волн, дает для соответствующих блоховских амплитуд малость $\sim a/L$. В силу этого матричный элемент бесфононного оптического перехода $\sim (a/L)^2$.

Расчет [19] дает для интенсивности оптических переходов формулы, аналогичные приведенным выше, но с заменой параметра $(k_0L)^{-1}$ на (a/L) . Таким образом, вклады в интенсивности переходов от указанных двух эффектов сравнимы. Заметим, что учет экситонных эффектов в рассматриваемой работе дает дополнительное увеличение силы осциллятора L , что противоречит аналитическому расчету в работе [20], где получена только логарифмическая зависимость силы осциллятора от a_B/L .

Теперь можно дать обзор общей картины оптических явлений в пористом кремнии.

Естественно ожидать, что в квантово-размерной структуре ПК существует значительный разброс размеров. Нам представляется, что наиболее подходящей моделью ПК является модель системы квантовых нитей с переменным сечением. Отметим, что изменение диаметра нити на 1 \AA (при среднем диаметре 25 \AA) соответствует изменению положения дна зоны проводимости в нитях кремния на ~ 19 мэВ, дна валентной зоны на ~ 14 мэВ. Поэтому в ходе энергетической

релаксации фотовозбужденных носителей происходит также их пространственная диффузия, сопровождающаяся разделением электронов и дырок. Пространственное разделение носителей разного знака существенно понижает скорость связывания их в экситоны, что приводит к преобладанию в дальнейшем безызлучательного канала рекомбинации.

Заметим, что в сильно окисленных структурах, к которым скорее применима модель коротких нитей, разорванных окисленными слоями (или модель квантовых точек), чем модель длинных одномерных нитей, такое разделение должно подавляться с одновременным подавлением энергетической релаксации. Из формулы (5) видно, что поглощение и люминесценция значительно усиливаются с уменьшением поперечного размера нити, поэтому можно ожидать, что при возбуждении будет иметь место преимущественное заселение нитей с наименьшим радиусом, и, таким образом, при окислении одновременно с подавлением диффузии будут наблюдаться сдвиг голубого спектра и увеличение квантового выхода.

Данные по кинетике люминесценции также могут быть поняты с точки зрения модели квантовых нитей с переменным радиусом. Заметим, что сравнительно низкий квантовый выход ($\sim 3\%$) указывает на преобладающую роль процессов безызлучательной рекомбинации. Поскольку поглощение возбуждающего излучения происходит преимущественно в тонких нитях, спектр излучения, наблюдаемого сразу после возбуждения, находится в зеленой области. Затем в процессе энергетической релаксации происходит диффузия носителей в области нити с большими поперечными размерами, что сопровождается смещением спектра рекомбинационного излучения в красную сторону.

В эксперименте можно выделить три характерных временных масштаба, влияющих на кинетику люминесценции. Так как ПК представляет собой неупорядоченную систему, то здесь возникает аналогия с процессами, происходящими в аморфных материалах.

Быстрый спад в голубой части спектра люминесценции ПК аналогичен быстрому спаду так называемой близнецовой рекомбинации, наблюдаемой в аморфном кремнии. Этот процесс связывают с рекомбинацией электронов и дырок, родившихся в одной и той же точке пространства и не успевших разойтись на расстояние, превышающее масштаб спада волновой функции локализованных в яме состояний. В нашей ситуации это расстояние имеет порядок величины линейного борковского радиуса (носители движутся вдоль одномерной нити). Близнецовая рекомбинация должна иметь линейную зависимость от интенсивности возбуждения. Мы полагаем, что именно время разбега фото-возбужденных носителей на борковский радиус (τ_1) определяет кинетику голубой части спектра в экспериментах работы [14].

Следующий этап эволюции спектра люминесценции определяется процессом релаксации носителей по энергии при одновременной пространственной диффузии носителей. Характерное время этого процесса τ_2 является временем формирования стационарного спектра фотолюминесценции.

Наконец, на третьем этапе носители, разделенные в пространстве, рекомбинируют посредством туннельных переходов и (или) термостимулированной диффузии вдоль квантовых нитей. Такая ситуация приводит к очень длинным временам жизни (τ_3), контролируемым безызлучательными процессами, и малому квантовому выходу, если время излучательной рекомбинации для свободно движущихся электронов и дырок τ_r меньше τ_3 . По нашим оценкам, именно такая ситуация имеет место в ПК, так как оценки τ_r дают $\tau_1 < \tau_r < \tau_3$, и сравнимо с τ_2 .

Для расчета кинетики можно использовать подходы, развивавшиеся для аморфных материалов; специфические особенности ПК будут заключаться в одномерности рассматриваемой системы, вследствие чего: 1) процессы диффузии будут существенно затруднены по сравнению с трехмерной системой (как изве-

стно, да к тем слабые рассеяние приводит в строго одномерной системе к локализации носителей); 2) начальное распределение фотовозбужденных носителей обеспечивает преимущественное заселение высоких уровней энергии вследствие зависимости вероятности оптического перехода от L .

Выводы. В пористом кремнии наблюдается интенсивная люминесценция в видимой области спектра, которая может возбуждаться инжекцией носителей; поэтому этот материал является перспективным для создания эмиссионных приборов, совместимых с кремниевой интегральной электроникой.

Большинство экспериментальных результатов может быть объяснено в рамках теории, основанной на пространственном квантовании состояний носителей заряда; альтернативные точки зрения страдают существенными недостатками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] T. Unagami, K. Kato. Japan. J. Appl. Phys., 16, 1635 (1977).
- [3] S. F. Chuang, S. D. Collins, R. L. Smith. Appl. Phys. Lett., 55, 675 (1989).
- [4] A. G. Cullis, L. T. Canham. Nature, 353, 335 (1991).
- [5] A. Bsiessy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasielec, A. Halimaoui, G. Bomchil. Surf. Sci., 254, 95 (1991).
- [6] Abstracts of the 1991 Fall Meeting of the Material Research Society. Reports AA 1.4, AA 2.2, AA 5.4. Boston (1991).
- [7] И. И. Решина, Е. Г. Гук. ФТП, 5 (1993).
- [8] Abstracts of the 1991 Fall Meeting of the Material Research Society. Reports AA 1.3, AA 2.7. Boston (1991).
- [9] N. M. Kalkhoran, F. Namavar, H. P. Maruska. Preprint. Spire Corporation, Bedford (1991).
- [10] Abstracts of the 1991 Fall Meeting of the Material Research Society. Report AA 2.1. Boston (1991).
- [11] S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, R. A. Kubiak, T. E. Whall, E. H. C. Parker. Appl. Phys. Lett., 59, 2118 (1991).
- [12] D. L. Naylor, S. B. Lee, J. C. Pincenti, B. E. Bouma. Preprint. University of Illinois, Chicago (1991).
- [13] Y. H. Xie, W. L. Wilson, T. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Maccauley, T. B. Harris. J. Appl. Phys., 71, 2403 (1991).
- [14] А. В. Андрианов, Д. И. Ковалев, В. Б. Шуман, И. Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, 56, 242 (1992).
- [15] Н. С. Аверкиев, В. М. Аснин, И. И. Марков, А. Ю. Силов, В. И. Степанов, Н. Е. Мокроусов, А. Б. Чурилов. Письма ЖЭТФ, 55, 631 (1992).
- [16] I. Suemune, N. Noguchi, M. Yamanishi. Japan. J. Appl. Phys., 31, L494 (1992).
- [17] N. Koshida, H. Koyama. Preprint. Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo (1991).
- [18] Abstracts of the 1991 Fall Meeting of the Material Research Society. Reports AA 3.4, AA 4.8. Boston (1991).
- [19] G. D. Sanders, Y. C. Chang. Phys. Rev. B, 45, 9202 (1992).
- [20] L. Banyai, I. Galbraith, C. Ell, H. Haug. Phys. Rev. B, 36, 6099 (1987).

Редактор Л. В. Шаронова