

## К вопросу о температурной зависимости фотолюминесценции пористого кремния

© П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, С.А. Петрова, В.Ю. Тимошенко, А.Э. Юнович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Получена 26 июня 1996 г. Принята к печати 25 октября 1996 г.)

Исследована фотолюминесценция пористого кремния в интервале температур от 300 до 400 К. Обнаружено, что экспериментальные результаты хорошо объясняются в рамках модели излучательной рекомбинации экситонов в кремниевых наноструктурах. Энергии связи экситонов по численным оценкам, полученным из сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей, составили  $\sim 0.2$  эВ.

### Введение

В последние несколько лет интенсивно исследуются свойства люминесцирующего пористого кремния (ПК) (см., например, обзоры [1–4]). Установлено, что одним из важнейших признаков ПК является наличие наноструктуры в виде сети кремниевых нитей или частично изолированных участков (фракталов). Минимальные размеры фракталов составляют порядка  $1 \div 3$  нм [1], что достаточно для реализации заметного эффекта размерного квантования [2,3]. Последний, как считается в большинстве исследований, изменяет оптические свойства ПК, сдвигая край оптического поглощения в сторону больших энергий квантов. Однако в отношении явления люминесценции и, в частности, фотолюминесценции (ФЛ) в ПК такой ясности нет. Хотя большая часть исследователей полагает, что излучательная рекомбинация носителей заряда происходит в измененной вторичным квантованием зонной структуре ПК [1,2], в отношении деталей механизма рекомбинации много различных точек зрения. Рассматривается возможность прямой рекомбинации свободных электронов и дырок [2], связывание последних в экситоны, аннигилирующие с испусканием оптических квантов [1,4], а также излучательная рекомбинация на поверхностных состояниях наноструктуры [1]. Кроме того, в ряде работ предполагается, что главный вклад в люминесценцию ПК дают процессы оптического возбуждения и его релаксации в молекулярном покрытии фракталов [1,3,4].

Одной из важных характеристик люминесценции ПК, знание которой позволило бы сделать выбор между различными ее моделями, является температурная зависимость. Во многих работах исследуется так называемая  $S$ -полоса ФЛ в видимой области спектра при понижении температуры ПК ниже комнатной [1,4–9]. Однако полученные данные и их интерпретация весьма противоречивы. Общим выводом, пожалуй, является только факт роста интенсивности ФЛ ( $I_{PL}$ ) при уменьшении температуры  $T$  от 300 до  $200 \div 150$  К. При дальнейшем охлаждении ПК рядом авторов наблюдалось падение  $I_{PL}$  [5,6], что связывалось с уменьшением населенности синглетного и ростом населенности метастабильного триплетного состояний экситонов [6]. В других работах

уменьшение  $I_{PL}$  при дальнейшем понижении  $T$  либо не происходило [8,9], либо наблюдалось при  $T < 70$  К [10]. Возможно, часть противоречий объясняется различием использованных образцов. Действительно, в нашей работе [11] установлено, что по мере уменьшения характерных размеров наноструктуры ПК и сдвига исходной полосы ФЛ в коротковолновую область резко уменьшается влияние температуры на интенсивность ФЛ, а также на ее спектр. Другим фактором, влияющим на температурные вариации ФЛ, может являться наличие дефектов, участвующих в безызлучательной рекомбинации.

Зависимости  $S$ -линий ФЛ от температуры при ее увеличении выше комнатной изучались в [5,9,12]. Однако корректно интерпретировать эти результаты сложно, поскольку нагрев ПК выполнялся на воздухе. При этом весьма вероятны изменения поверхностного покрытия наноструктуры, влияющие на ФЛ [1]. Действительно, хорошо известно, что при нагреве свежеприготовленного ПК выше 500 К интенсивность ФЛ необратимо падает вследствие потери водородного покрытия [1,3]. Подобные эффекты, вероятно, присутствовали в упомянутых выше работах в виде остаточного уменьшения  $I_{PL}$  [5] или ее температурного гистерезиса [12].

Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные данные о зависимости  $I_{PL}(T)$  при температурах выше комнатной. В то же время такая информация могла бы быть полезна при идентификации механизмов ФЛ. Так, в теоретических работах [13,14] утверждается о возможности существования в нанометрических кремниевых нитях размерами в нанометры экситонов с энергиями связи  $E_{exc}$ . Для нитей квадратного сечения со стороной  $d$  от 1.5 до 3.1 нм величина  $E_{exc}$  варьируется от 140 до 70 мэВ соответственно [14]. Излучательные переходы между экситонными уровнями обуславливают ФЛ ПК. Значительные величины  $E_{exc}$  позволяют существовать экситонам при комнатной температуре и могут определять температурное гашение ФЛ.

Данная наша работа посвящена экспериментальному исследованию зависимости ФЛ ПК при повышении температуры от 300 до 420 К. Полученные данные анализируются с позиций модели излучательной рекомбинации экситонов в квантовых нитях наноструктуры пористого кремния.

## Методика эксперимента

Исследовались образцы ПК на подложке  $p$ -Si с удельным сопротивлением  $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  с ориентацией поверхности (100). Использовалась электролитическая реакция анодирования в смеси  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  (1 : 2 : 1) при плотности тока  $j = 30 \text{ мА/см}^2$  в течение  $t = 10 \text{ мин}$ . До начала экспериментов образцы несколько месяцев находились на воздухе.

Непосредственно перед измерениями ФЛ образцы ПК подвергались многочасовому вакуумированию (при остаточном давлении  $P = 10^{-3} \div 10^{-4} \text{ Па}$ ) и нагревам при  $T = 450 \text{ К}$ . Такая предварительная подготовка позволила стабилизировать адсорбционное покрытие ПК, изменение которого может значительно влиять на ФЛ [1]. При использованной обработке с поверхности полупроводников удаляются, в частности, слабо связанные молекулы воды [15]. Последние могут влиять на рекомбинацию в ПК при оптическом возбуждении [11,16].

При измерениях ФЛ возбуждение осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны  $\lambda = 488 \text{ нм}$  и интенсивностью  $I_0 = 0.1 \text{ Вт/см}^2$ . При такой интенсивности возбуждения, как было установлено ранее [17], не происходит значительного нагрева пористого слоя. Эксперименты выполнялись в вакууме при температурах  $T = 300 \div 420 \text{ К}$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные спектры ФЛ ПК при некоторых фиксированных температурах приведены на рис. 1. Видно, что при  $T = 300 \text{ К}$  спектр ФЛ ПК характеризуется широкой полосой с максимумом  $\lambda_m \simeq 760 \text{ нм}$  (кривая 1). С повышением температуры интенсивность ФЛ уменьшается и наблюдается незначительный сдвиг ( $\sim 10 \text{ нм}$ ) полосы в коротковолновую область. Отмеченные изменения в ФЛ ПК были полностью обратимы и воспроизводимы при последующих циклах термообработки.

В соответствии с предложенной в [11] моделью полоса ФЛ ПК представляет собой суперпозицию излучений от наноструктур различных размеров. Предположим для простоты, что исследуемый пористый слой представляет собой набор нитей с поперечными размерами порядка нескольких нанометров. Это соответствует использованному нами типу подложки и режиму получения ПК, когда пористый слой имеет высокопористую кораллоподобную структуру [18]. Тогда в пределах погрешности, определяемой конкретной формой и ориентацией кремниевых нитей [19], каждой энергии (длине волны) в спектре ФЛ соответствует определенный поперечный размер нити  $d$ . Если учесть энергию связи экситонов в кремниевых нитях, то тогда в соответствии с [14] длинам волн  $\lambda_1 = 700 \text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 850 \text{ нм}$  отвечает излучение из нитей  $d_1 = 2 \text{ нм}$  и  $d_2 = 3 \text{ нм}$  соответственно.

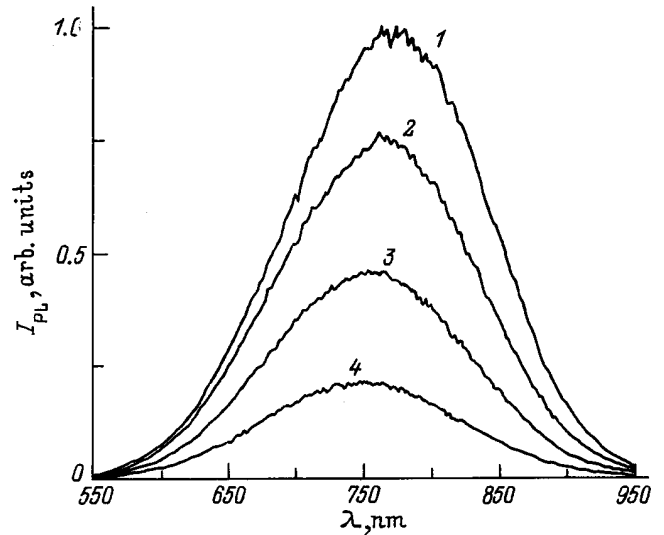


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пористого кремния.  $T, \text{ К}$ : 1 — 300, 2 — 340, 3 — 370, 4 — 420.

На рис. 2 приведены зависимости в полулогарифмическом масштабе интенсивности ФЛ от обратной температуры, полученные для длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Видно, что наиболее резкая температурная зависимость имеет место для  $\lambda_2$ , т. е. для наноструктур большего размера  $d_2$ . Качественно это хорошо соответствует меньшим значениям  $E_{\text{exc}}$  и может быть объяснено в рамках модели рекомбинации экситонов. Однако аппроксимация зависимостей  $I_{\text{PL}}(1/T)$  экспоненциальными законами с энергиями активации  $E_{\text{exc}}$ , рассчитанными в работе [14], невозможна. В полулогарифмическом масштабе угол наклона со-

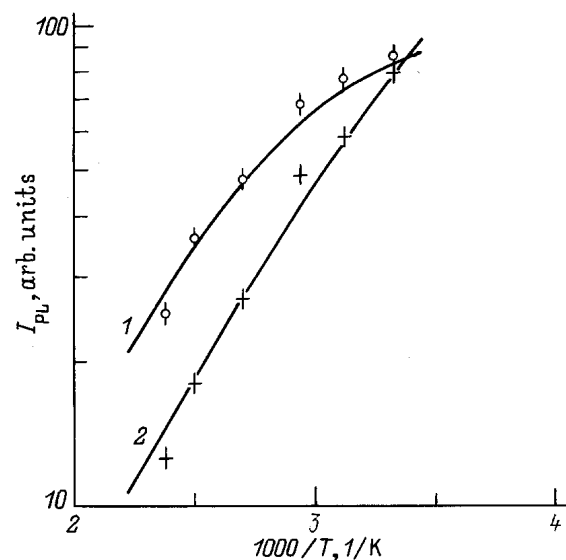


Рис. 2. Зависимости фотолюминесценции пористого кремния от обратной температуры для длин волн  $\lambda_1 = 700 \text{ нм}$  (1) и  $\lambda_2 = 850 \text{ нм}$  (2). Точки — эксперимент, кривые — расчет согласно (4) с подгоночными параметрами  $\tau_{nr} = 0.07 \text{ мкс}$ ,  $E_{\text{exc}1} = 0.2 \text{ эВ}$  (1) и  $E_{\text{exc}2} = 0.18 \text{ эВ}$  (2).

ответствующих прямых не согласуется с экспериментом. Сложно также объяснить различия в экспериментальных зависимостях  $I_{PL}$  для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  рекомбинацией свободных носителей заряда или излучательной рекомбинацией на дефектах.

Для количественного анализа полученных экспериментальных данных рассмотрим систему пересекающихся кремниевых нитей в условиях слабо непрерывного возбуждения. Будем считать, что существуют две подсистемы невзаимодействующих носителей заряда — свободные электроны и дырки с концентрацией пар  $n$  и экситоны с концентрацией  $N$ . Тогда можно записать следующие кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} dN/dt &= Cn - AN - N/\tau_r, \\ dn/dt &= g - Cn + AN - n/\tau_{nr}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $C$  и  $A$  — вероятности связывания носителей в экситон и его термического распада соответственно,  $g$  — темп генерации электронно-дырочных пар,  $\tau_r$  и  $\tau_{nr}$  — времена излучательной аннигиляции экситона и безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар соответственно.

В (1) пренебрегается в соответствии с [14] вкладом экситонных процессов в возбуждение носителей заряда при поглощении света.

В стационарных условиях ( $d/dt = 0$ ) получим

$$g = n/\tau_{nr} + N/\tau_r. \quad (2)$$

Предположим бoльцмановскую статистику,

$$n/N = \exp(-E_{exc}/kT). \quad (3)$$

Из (2) и (3) получим

$$N = g\tau_r / [1 + (\tau_r/\tau_{nr}) \exp(-E_{exc}/kT)]. \quad (4)$$

Используем выражение (4) для анализа экспериментальной зависимости ФЛ от температуры. Будем полагать, что  $I_{PL} \sim N \sim g$ . Последнее хорошо согласуется с нашими [17] и литературными [1,4] данными о линейной зависимости интенсивности ФЛ от уровня возбуждения вплоть до  $1 \text{ Вт/см}^2$ , когда уже существует светоиндуцированный нагрев. Далее, согласно [14], для  $d_1$  и  $d_2$  времена излучательной рекомбинации составляют соответственно  $\tau_{r1} = 70 \text{ мкс}$  и  $\tau_{r2} = 170 \text{ мкс}$  и слабо зависят от температуры. Отметим, что из литературы неизвестны однозначные и достоверные данные о  $\tau_{nr}$ , поэтому данный параметр в нашем описании подгоночный.

На рис. 2 приведены кривые, рассчитанные по формуле (4). Наилучшее совпадение расчетных зависимостей и экспериментальных точек было достигнуто для величины  $\tau_{nr} = 0.07 \text{ мкс}$ ,  $E_{exc1} = 0.2 \text{ эВ}$  (для  $\lambda_1$ ) и  $E_{exc2} = 0.18 \text{ эВ}$  (для  $\lambda_2$ ). Два последних значения превышают величины энергий связи экситонов, полученные в работе [14] —  $E_{exc1} \simeq 0.1 \text{ эВ}$ ,  $E_{exc2} \simeq 0.07 \text{ эВ}$ . На наш

взгляд, возможны две причины такого расхождения. Во-первых, как видно из (4), наличие активационного характера безызлучательной рекомбинации с энергией  $E_a$  вида  $\tau_{nr} \sim \exp(E_a/kT)$  даст свой вклад в температурное гашение ФЛ. Во-вторых, энергия связи экситонов в кремниевых нитях будет больше, если учесть различие диэлектрических проницаемостей вещества нити и окружающего их пустого пространства [20]. Последний фактор, согласно нашим оценкам, основанным на расчетах [14] и [20], дает увеличение энергии связи в  $1.5 \div 2$  раза, что согласуется с результатами расчета в изложенной модели. Для окончательного выбора между представленными выше двумя возможностями необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее отметим, что хорошее соответствие экспериментальных точек и зависимостей, рассчитанных в рамках экситонной модели, свидетельствует в пользу последней.

Таким образом, в работе экспериментально исследованы зависимости ФЛ ПК в интервале температур от 300 до 420 К. Полученные результаты свидетельствуют о более сложном, чем простой термоактивационный закон, характере температурного гашения ФЛ и могут быть объяснены в рамках экситонной модели люминесценции ПК.

Данная работа была поддержана в рамках программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 1-064).

## Список литературы

- [1] K. Jung, S. Shih, D. Kwong. J. Electrochem. Soc., **140**, 346 (1993).
- [2] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [3] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, А.М. Евстигнев, Э.Б. Каганович. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., **27**, 3 (1994).
- [4] J.B. Xia, K.W. Cheah. Appl. Phys. A, **59**, 227 (1994).
- [5] C. Perry. Appl. Phys. Lett., **60**, 3117 (1992).
- [6] G. Mauckner, K. Thonke, T. Baier, T. Walter, R. Sauer. J. Appl. Phys., **75**, 4167 (1994).
- [7] J. Oswald, J. Pastrnak, A. Hospodkova, J. Pangrac. Sol. St. Commun., **89**, 297 (1994).
- [8] G.W't. Hoof, Y.A.R.R. Kessener, G.L.J.A. Rikken, A.H.J. Venhuizen. Appl. Phys. Lett., **61**, 2344 (1992).
- [9] А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. ФТП, **27**, 1846 (1993).
- [10] T. Suemoto, K. Tanaka, A. Nakajima. Phys. Rev. B, **49**, 11 005 (1994).
- [11] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, С.А. Петрова. ФТП, **28**, 100 (1994).
- [12] В.Г. Гайворон, Ю.Ф. Огрин, Т.П. Колмыкова, В.И. Сидоров. Письма ЖТФ, **20**, вып. 8, 70 (1994).
- [13] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane, D. Brumhead. J. Phys.: Condens. Matter., **5**, L91 (1993).
- [14] G.D. Sanders, Y.-C. Chang. Phys. Rev. B, **45**, 9202 (1992).
- [15] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные явления в адсорбции и катализе на поверхности полупроводников и диэлектриков* (М., Наука, 1979).

- [16] Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko. J.Appl. Phys., **75**, 5436 (1994).
- [17] Th. Dittrich, P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko. Thin Sol. Films, **255**, 74 (1995).
- [18] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys., **70**, R1 (1992).
- [19] C. Delerue, G. Allan, M. Lanoo. Phys. Rev. B, **48**, 11 024 (1993).
- [20] В.С. Бабиченко, Л.В. Келдыш, А.П. Силин. ФТТ, **22**, 1238 (1980).

*Редактор Л.В. Шаронова*

### **Temperature dependence of porous silicon photoluminescence**

P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, S.A. Petrova,  
V.Yu. Timoshenko, A.E. Yunovich

M.V. Lomonosov Moscow State University,  
119899 Moscow, Russia

**Abstract** Porous silicon photoluminescence in temperature range from 300 to 420 K was investigated. Experimental results were discovered to be in good agreement with a model of radiative recombination of excitons in silicon nanostructures. Numerical estimations of exciton binding energies, obtained from comparison of experimental and calculated dependencies, were about 0.2 eV.

Fax: +7(095)9393660 (Timoshenko)

E-mail: vtim@ofme.phys.msu.su (Timoshenko)