

## О механизме люминесценции кремниевых наноструктур

© П.М. Томчук, Д.Б. Данько, О.Э. Кияев

Институт физики Академии наук Украины,  
UA-03039 Киев, Украина

E-mail: fedorov.@iop.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 21 марта 2000 г.)

Предлагается новая модель люминесценции пористого кремния (ПК), которая основана на генерации горячих электронов в кремниевых наночастицах. Ранее этот механизм использовался для объяснения излучения света в островковых металлических пленках. В работе дается теоретический анализ возможных механизмов излучения света при столкновении горячих электронов с поверхностью. Приводятся также экспериментальные результаты, которые подтверждают применимость этой модели к ПК и кремниевым наночастицам (наличие электронной эмиссии в полупроводниковых структурах, корреляция между величиной тока электронной эмиссии и интенсивностью свечения).

Исследованию люминесценции из пористого кремния (ПК) и подобных кремниевых наноструктур посвящено много работ, что отражено в монографии [1] и обзорах [2,3]. Несмотря на это, природа видимого свечения ПК еще не вполне ясна. Одной из первых была модель пространственного квантования энергетических уровней в малых частицах кремния, из которых состоят стенки пор [4]. Фотолюминесценция (ФЛ) в этой модели связывается с межзонными излучательными переходами через увеличенную вследствие квантового размерного (КР) эффекта запрещенную зону. С этой моделью хорошо согласуется сдвиг спектра ФЛ в коротковолновую область по мере химического растравливания пор и уменьшения размеров стенок.

Однако имеется большое число фактов, которые трудно объяснить в рамках квантовой модели. Это, например, температурная зависимость интенсивности ФЛ и ее тушение при температуре 600–800 К [5]. Из ширины спектра ФЛ (приблизительно 0.6 eV) следует также, что, согласно модели [4], разброс размеров стенок должен был бы быть очень малым, чего не наблюдается экспериментально [6]. Авторы [6] считают, что красная ФЛ в ПК обусловлена молекулярной рекомбинацией в приповерхностной области кристалла, а не квантоворазмерным механизмом.

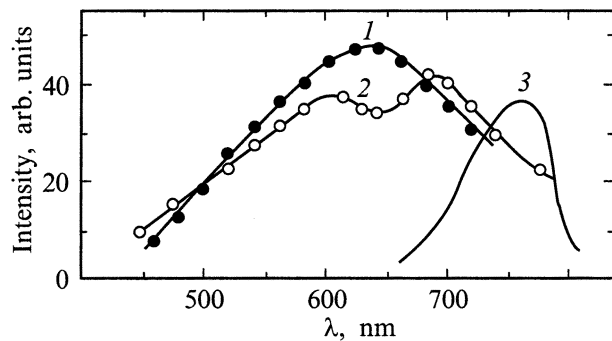
Альтернативные теории, которые связывают видимую ФЛ из ПК с молекулярными соединениями на поверхности ПК, принято называть теориями "молекулярного фактора". Молекулярные соединения, которые сами обладают видимой ФЛ, могут образовываться на поверхности ПК во время травления. Это может быть силоксен-молекула, состоящая из Si, H и O, а также SiH<sub>x</sub> комплексы, полисилан и др. [7]. Эта теория хорошо объясняет температурную зависимость ФЛ, так как наблюдается разложение некоторых из перечисленных выше молекул при тех же температурах, при которых исчезает и ФЛ [8]. Однако в рамках этой модели трудно понять, почему одинаково хорошо люминесцируют слои ПК, прошедшие дополнительную обработку (пассивацию) поверхности как в водороде, так и в чистом кислороде [7].

Существует также так называемая улучшенная (smart) квантовая модель [7], которая является в некотором смысле комбинацией предыдущих. Причиной видимой ФЛ в ней, как и в квантовой модели, считается увеличение ширины запрещенной зоны в малых частицах кремния, но адсорбированные на поверхности ПК молекулы тоже играют в ней важную роль. Именно адсорбированные молекулы водорода, кислорода, водородосодержащих соединений, которые осаждаются на поверхности ПК в результате травления или после специальной дополнительной обработки, пассивируют поверхность ПК и тем самым увеличивают вероятность излучательной межзонной рекомбинации.

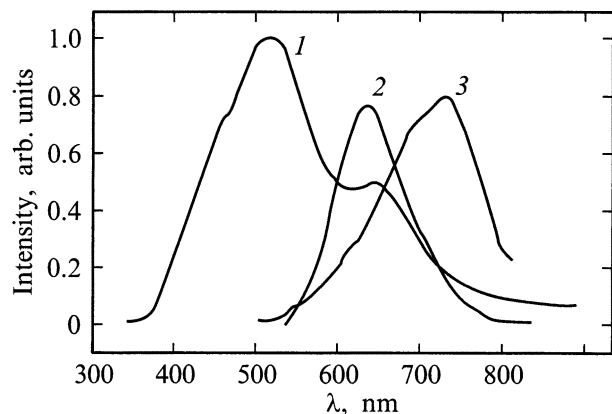
После обнаружения видимой ФЛ ПК начались также исследования по электролюминесценции (ЭЛ) ПК. Такие исследования с прикладной точки зрения более интересны, так как они открывают перспективу создания светоизлучающих приборов на основе ПК и интеграции оптических и электронных элементов на кремниевой подложке.

В большинстве случаев исследовались электролюминесценции различных вариантов сэндвич-структур. В последнее время стали появляться работы по ЭЛ свойствам планарных структур на основе ПК [9] и наночастиц Si [10,11]. Исследования ЭЛ ПК подробно рассмотрены в обзорной статье [3]. В отличие от исследований по фотолюминесценции работы разных авторов по ЭЛ более противоречивы, даже когда исследуется один и тот же объект. Пока не сформулировано однозначного мнения о природе дискретного характера свечения поверхности образца и форме ВАХ, определяющей эффективную люминесценцию. Неясна также необходимость электроформовки для локальных центров люминесценции. В некоторых случаях максимумы спектральных характеристик ЭЛ и ФЛ совпадают [12], в других же их положение отличается [13]. На положение максимумов могут также влиять интерференционные эффекты [14].

Если первые излучательные приборы на ПК представляли собой диоды Шоттки, то в дальнейшем были созданы *p-n*-переходы на ПК, в которых инжекция носителей



**Рис. 1.** Спектр излучения островковых пленок золота при пропускании тока. Кривые 1, 2 относятся к эмиссии из отдельных центров. Кривая 3 относится к излучению островковой пленки с цепочечной структурой.



**Рис. 2.** Спектры люминесценции структур на основе пористого кремния. Кривая 1 — [15], кривая 2 — [12], кривая 3 — [16].

в область  $p$ – $n$ -перехода была гораздо эффективней [12]. Механизм излучения, по мнению авторов, состоял в инжекции электронов из  $n$ -слоя и дырок из  $p$ -слоя в область  $p$ – $n$ -перехода, где они излучательно рекомбинировали. Ширина запрещенной зоны ПК в области  $p$ – $n$ -перехода была увеличена вследствие КР эффекта. Наблюдаемую деградацию свечения со временем авторы связывают с депассивацией излучающих слоев. Разрыв пассивирующих связей может происходить из-за нагрева образца в процессе работы.

Мы обратили внимание на то, что спектральные характеристики свечения островковых пленок металлов при протекании сквозь них тока [10] имеют близкое сходство с аналогичными характеристиками структур на основе ПК. Это видно, например, из рис. 1, 2, где приведены спектры свечения островковых пленок Au, и ЭЛ ПК при пропускании через них тока [12, 15, 16]. Результаты по эмиссии из островковых металлических пленок (ОМП) были интерпретированы нами в рамках модели, которая учитывает возможность сильного неравновесного разогрева электронного газа в нанобъектах [17, 18]. При изучении ОМП весомым аргументом в пользу моде-

ли горячих электронов и возбуждения ими свечения в островках были результаты экспериментов, которые показали, что центры свечения и электронной эмиссии совпадают, а также имеется корреляция интенсивности излучения и тока электронной эмиссии [19]. Поэтому нами было высказано предположение, что механизм свечения в островковых пленках и в ПК может быть одинаков [20]. В настоящей работе наряду с развитием теоретических представлений о горячих электронах в ПК был выполнен ряд новых экспериментов. К ним относятся исследования характеристик электронной эмиссии из ПК и наночастиц Si, а также взаимосвязь характеристик электролюминесценции и электронной эмиссии.

## 1. Теория

Известно, что наблюдается эмиссия электронов и фотонов из ОМП на диэлектрической подложке (стекло,  $\text{SiO}_2$ , SiO, сапфир и др.) при введении мощности в островки различными способами, такими как пропускание тока [19, 21], облучение электронами [22], лазерным [23] и СВЧ-излучением [24]. Характеристики электронной и фотонной эмиссии удастся объяснить наиболее полно и непротиворечиво в рамках модели горячих электронов [17, 18].

Причины генерации горячих электронов в ОМП обусловлены сочетанием трех факторов: 1) резкого уменьшения интенсивности взаимодействия электронов с решеткой в островках, размеры которых меньше длины свободного пробега электрона; 2) возможности инжектировать большие потоки мощности в отдельно взятые островки; 3) термической стабильностью малых островков на диэлектрической подложке с хорошим тепловым контактом.

Заметим, что при токовом разогреве электронов возможность инжектировать большие потоки мощности в отдельные островки связана с образованием (при электроформовке) каналов с большими плотностями тока. При лазерном нагреве такая возможность связана с эффективным поглощением света малыми частицами [18, 25]. Повышение термической устойчивости островка с уменьшением его размера связано с увеличением отношения площади поверхности островка к его объему [17]. Все перечисленные факторы в той или иной мере характерны и для пористого кремния. Свечение, которое наблюдается в ОМП, может быть связано с тормозным излучением горячих электронов и обратным поверхностным фотоэффектом при столкновении горячих электронов с поверхностью островка, а также с неупругим туннелированием из островка в островок. Эффективность излучения света из ОМП определяется двумя факторами: наличием горячих электронов и развитой поверхностью. Оба этих фактора в ПК присутствуют. Горячие электроны в полупроводниках при фотолюминесценции могут возбуждать внутренний фотоэффект. В этом случае функция распределения горячих

электронов по энергии определяется взаимодействием первичных неравновесных электронов с колебаниями решетки. В случае электролюминесценции функция распределения электронов по энергии формируется при конкуренции воздействия электрического поля и рассеяния электронов на колебаниях решетки.

Согласно предлагаемой модели, кроме наличия горячих электронов в квантово-размерных нитях кремниевых структур (островках, стенках, нитях и т.п.) дополнительным условием возникновения люминесценции является специфическое состояние их поверхности.

При столкновениях горячего неравновесного электрона с потенциальным барьером компонента скорости электрона, нормальная к барьеру, резко изменяется от  $\nu_{\perp}$  до  $-\nu_{\perp}$ .

Спектральное распределение тормозного излучения, как показано в [17], определяется формулой

$$\varepsilon(\omega) = \frac{16e^2}{3\pi mc^3} \sqrt{\varepsilon_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - \hbar\omega)}, \quad (1)$$

где  $e, m$  — заряд и масса электрона,  $c$  — скорость света.

Формула (1) справедлива при условии

$$\varepsilon_{\perp} > \hbar\omega. \quad (2)$$

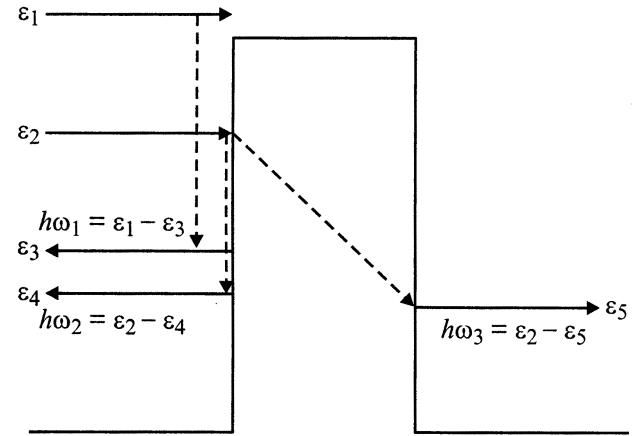
Как видно из формулы (1), спектральное распределение излучения отдельного электрона слабо зависит от частоты. Однако (2) обуславливает более сильную частотную зависимость для ансамбля электронов, так как оно связывает спектр излучения с распределением горячих электронов по энергии в зоне проводимости. В частности, если принять функцию распределения горячих электронов по энергии в виде максвелловской функции с эффективной электронной температурой  $T_e$ , то спектральное распределение тормозного излучения, обусловленного столкновениями с поверхностью, имеет вид [1]

$$E(\omega) \approx S_c \frac{2e^2 \mu^2}{3(\pi c \hbar)^3} \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT_e} \quad (\text{при } \hbar\omega < \mu). \quad (3)$$

Здесь  $S_c$  — площадь поверхности и  $\mu$  — энергия Ферми.

Мы видим, что при максвелловской функции распределения тормозное излучение на границе должно иметь максимум интенсивности на частоте  $\hbar\omega = kT_e$ . При других механизмах излучения света горячими электронами (например, при эффекте, обратном друдевскому поглощению) этот максимум может быть сдвинут в более высокочастотную сторону. На его положение может также повлиять отклонение распределения электронов по энергиям от максвелловского вида.

Функция распределения электронов по энергии в зоне проводимости ПК при возбуждении электронов из валентной зоны имеет обычно два максимума. Один из них обусловлен распределением плотности состояний электронов в валентной зоне. Особенности этого максимума определяются электронами, которые не успевают повторно излучить акустические и оптические фононы.



**Рис. 3.** Схема излучения света при обратном фотоэффекте ( $h\omega_1$ ), при неупругом отражении электрона от потенциального барьера между наночастицами ( $h\omega_2$ ) и при неупругом тунелировании электрона ( $h\omega_3$ ).

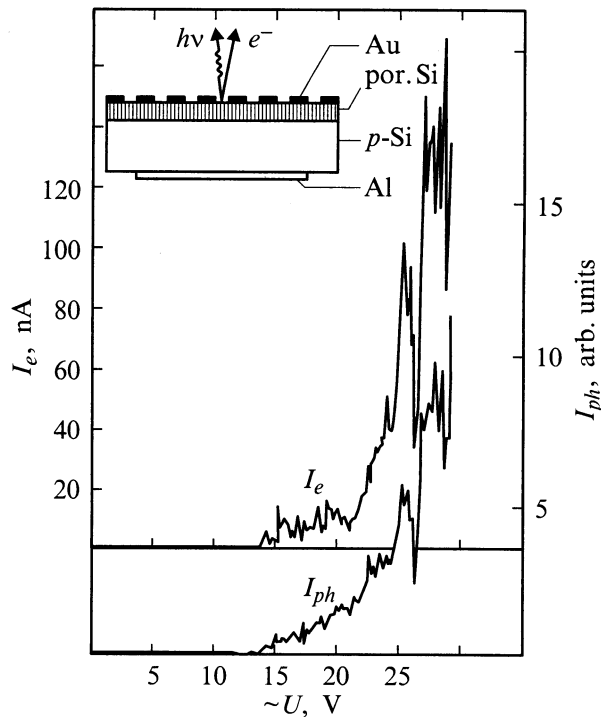
Другой максимум лежит в области средних энергий, которые в этом случае не равны температуре решетки.

Мы полагаем, что наличие горячих электронов и развитой поверхности ПК должно способствовать тормозному излучению и обратному фотоэффекту при столкновении электронов с поверхностью пор с их внутренней стороны (рис. 3). Более того, при таких столкновениях также могут происходить межзонные переходы с излучением света. Изгиб зоны возле поверхности влияет на высоту и форму поверхностного барьера. Это обстоятельство может объяснить чувствительность люминесценции к присутствию загрязнений на поверхности. В частности, адсорбционные окислы могут существенно уменьшать работу выхода поверхности и тем самым усиливать поверхностный фотоэффект при столкновении электронов с поверхностью пор.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Мы изучали электролюминесценцию и электронную эмиссию из сэндвич-структур на основе ПК, а также из планарных структур, состоящих из островков Si.

Слои ПК изготавливались по стандартной методике электрохимического травления на пластинах монокристаллического кремния  $p$ -типа толщиной  $200 \mu\text{m}$  и удельной проводимостью  $7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ . Толщина пористого слоя составляла несколько микрон. С тыльной стороны пластины на нее напылялся слой алюминия для обеспечения омического контакта (вставка на рис. 4). Сверху на слой ПК напылялся золотой электрод в виде сетки, что облегчало выход электронов в вакуум при наблюдении электронной эмиссии из образца. В некоторых образцах вместо верхнего золотого использовался прижимной электрод. Измерения проводились в вакуумной установке, при давлении



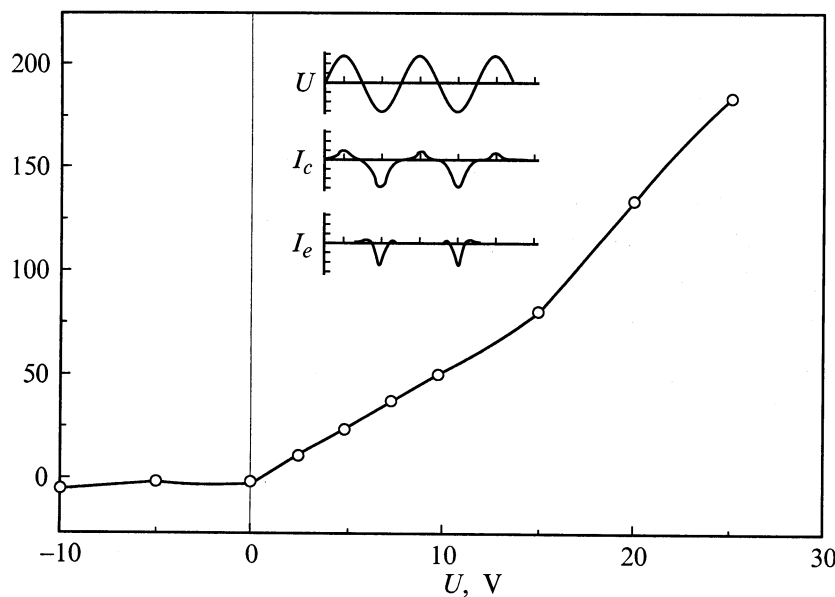
**Рис. 4.** Зависимость тока электронной эмиссии ( $I_e$ ) и интегральной интенсивности свечения ( $I_{ph}$ ) от переменного напряжения (частота 500 Hz), прикладываемого к сэндвич-структуре на основе пористого кремния. На вставке изображена схема исследуемой структуры.

остаточных газов на уровне  $10^{-4}$  Па. Для измерения электронной эмиссии над образцом помещали коллектор электронов с потенциалом +100 V по отношению

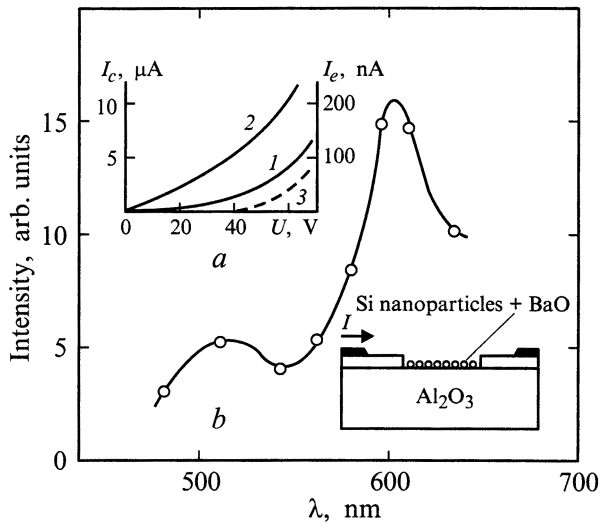
к верхнему золотому электроду. Вольт-амперные характеристики тока проводимости и электронной эмиссии, а также спектральные характеристики излучения исследовались в режиме постоянного и переменного напряжения.

На рис. 5 представлена ВАХ тока проводимости экспериментальной структуры, показанной на рис. 4, при приложении к ней постоянного напряжения. Структура обладала выпрямляющими свойствами с фактором выпрямления 50 при напряжении около 10 V. Прямое смещение реализуется при приложении отрицательного потенциала на верхний золотой электрод, что согласуется с результатами других авторов [3]. При прямом смещении ВАХ тока проводимости имеет ярко выраженный неомический характер. Подобный вид ВАХ тока проводимости наблюдается и при приложении переменного напряжения к образцу.

ЭЛ возникала при прямом смещении около 13 V в виде отдельных светящихся точек красного цвета, которые можно наблюдать невооруженным глазом в темноте. При подаче переменного напряжения такой же эффективной величины интенсивность ЭЛ была несколько выше, чем в случае постоянного напряжения. Этот результат аналогичен тому, который наблюдается для ЭЛ в ОМП [10]. Одновременно с возникновением свечения наблюдалась электронная эмиссия из диода. На рис. 5 (вставка) приведены осциллограммы переменного напряжения ( $U$ ), прикладываемого к структуре, тока проводимости ( $I_c$ ) и тока эмиссии ( $I_e$ ). Из этих результатов видно, что ток эмиссии наблюдается при прямом смещении на образце, когда возникает и заметный ток проводимости. Зависимость интенсивности свечения ( $\lambda_{max} = 700$  nm) и тока электронной эмиссии от приложенного к образцу



**Рис. 5.** Вольт-амперная характеристика тока проводимости сэндвич-структуры на основе пористого кремния при постоянном напряжении. Схема структуры приведена на вставке к рис. 4. На вставке приведены осциллограммы тока проводимости ( $I_c$ ) и тока электронной эмиссии ( $I_e$ ) при приложении к структуре переменного напряжения ( $U$ ) частотой 500 Hz.



**Рис. 6.** Спектральная характеристика излучения наноструктуры, приведенной на вставке *b*. На вставке *a* — вольт-амперная характеристика тока проводимости ( $I_c$ ) чистой островковой пленки кремния (кривая 1) и после снижения работы выхода пленки (кривая 2), а также вольт-амперная характеристика тока электронной эмиссии ( $I_e$ ) после снижения работы выхода пленки (кривая 3).

переменного напряжения приведена на рис. 4. На графиках видна хорошая корреляция этих зависимостей, включая шумы на них, что говорит о взаимосвязи процессов эмиссии электронов и ЭЛ. Подобная корреляция наблюдалась, как уже упоминалось выше, и в случае ОМП [19].

Кроме сэндвич-структур нами также исследовались планарные [10] кремниевые островковые структуры, которые изготавливались на диэлектрической подложке в зазоре между Si-контактами в высоком вакууме (рис. 6, вставка *a*). Для снижения работы выхода электронов на Si островковую пленку напылялся слой BaO. Нанесение BaO на островки Si увеличивало проводимость пленки, и при напряжении 40 V появлялись ток электронной эмиссии и свечение (рис. 6). На этом же рисунке приведен спектральный состав свечения островковой пленки Si, покрытой слоем BaO.

Наблюдение электронной эмиссии в ПК и островковых кремниевых пленках является аргументом в пользу наличия в них горячих электронов. Подобие спектральных характеристик дает основание утверждать, что природа ЭЛ в них одинакова. Наличие горячих электронов в кремниевых наночастицах со сниженной работой выхода и развитой поверхности в ПК делает возможными механизмы генерации свечения за счет тормозного излучения, обратного поверхностного фотоэффекта, неупругого туннелирования.

Авторы выражают благодарность А.Г. Наумовцу и Р.Д. Федоровичу за плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] Properties of Porous Silicon / Ed. by L.T. Canham. IEE INSPEC. The Institution of Electrical Engineers, London (1997).
- [2] С.В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, Г.А. Евстигнєв, Э.Б. Каганович. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника **27**, 3 (1994).
- [3] С.В. Свечников, Э.Г. Манойлов, Э.Б. Каганович, В.С. Двирняк. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника **32**, 19 (1997).
- [4] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [5] S.H. Perry, F. Lu, F. Namavar, N.M. Kalkhoran, R.A. Soref. Appl. Phys. Lett. **60**, 3117 (1992).
- [6] Б.М. Шутов, О.И. Даценко. Украинский физический журнал **43**, 4, 489 (1998).
- [7] M. Koch. MRS Symp. Proc. **298**, 319 (1993).
- [8] Е.А. Шелонин, М.В. Найдєнкова, А.М. Хорт, А.Г. Яковенко, А.А. Гвелесиани, И.Е. Марончук. ФТП **32**, 4, 494 (1998).
- [9] C.C. Yeb, C.H. Lee, H.L. Hwang, K.G. J. Hsul. Thin Solid Films **255**, 262 (1995); M. Takanahi, N. Araki, N. Koshida. J. Appl. Phys. **37**, 1017 (1998).
- [10] P.G. Borziak, D.B. Dan'ko, R.D. Fedorovich, O.E. Kiyayev, A.G. Naumovets. Progr. Surf. Sci. **53**, 2–4, 171 (1996).
- [11] A.G. Nassiopoulov, P. Photopolos, A. Travlos. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting 99 / Ed. by V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific, Singapore (1999). P. 356.
- [12] P. Steiner, F. Kozlovski, W. Lang. Appl. Phys. Lett. **62**, 21, 2700 (1993).
- [13] R. Sabet-Dariani, N.S. McAlpine, D. Haneman. J. Appl. Phys. **75**, 12, 8008 (1994).
- [14] В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Н.А. Феоктистов. ФТТ **41**, 153 (1999).
- [15] W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, P. Ramm. Thin Sol. Films **255**, 224 (1995).
- [16] С.Н. Кузнецов, М.Я. Березин, Г.Б. Стефанович. Письма в ЖТФ **18**, 22, 72 (1992).
- [17] E. Belotskij, P. Tomchuk. Surf. Sci. **239**, 143 (1990).
- [18] P.M. Tomchuk. Surf. Sci. **330**, 350 (1995).
- [19] П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Наук. думка, Киев (1980).
- [20] P. Tomchuk, D. Dan'ko, O. Kiyayev. In: Final book of Abstracts E-MRS Spring Meeting. Strasbourg (1994). F-V/P 47.
- [21] H. Pagnia, N. Sotnik. Phys. Stat. Sol. (a) **108**, 1, 11 (1988).
- [22] R.D. Fedorovich, O.E. Kiyayev, A.G. Naumovets, K.N. Pilipchak, P.M. Tomchuk. Phys. Low-Dim. Struct. **1**, 83 (1994).
- [23] A.A. Benditskii, D.V. Danko, R.D. Fedorovich, S.A. Neprijko, L.V. Viduta. Int. J. Electron. **77**, 985 (1994).
- [24] Д.А. Ганичев, В.С. Докучаев, С.А. Фридрихов, П.Г. Борзяк, Ю.Г. Завьялов, Ю.А. Кулюпин. Письма в ЖТФ **1**, 8, 386 (1975).
- [25] П.М. Томчук, Б.П. Томчук. ЖЭТФ **85**, 360 (1997).