

Кинетика люминесценции пористого кремния: флуктуационный подход

© В.Н. Бондарев, П.В. Пихица

Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете,
65026 Одесса, Украина

E-mail: akhmerov@niif.odessa.ua

E-mail: pvp@ntp.odessa.ua

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2001 г.)

На основе представлений о структуре пористого кремния как о случайной совокупности наноразмерных кристаллитов Si, погруженных в матрицу SiO₂, дана теоретическая интерпретация кинетики фотолюминесценции (ФЛ), обусловленной туннельной излучательной рекомбинацией фотовозбужденных электрона и дырки, локализовавшихся на границе раздела кристаллит/матрица. Следующий из теории относительно медленный — по типу затянутой экспоненты (stretched exponential) — временной спад интенсивности ФЛ является результатом усреднения интенсивности в каждом элементарном акте ФЛ по взаимному расположению электрона и дырки, локализованных на поверхности отдельного кристаллита, и по размерам кристаллитов. С помощью предложенного подхода удается достигнуть хорошего количественного описания низкотемпературных экспериментов как по кинетике ФЛ при фиксированной энергии излучения, так и по временной эволюции спектров ФЛ пористого кремния.

Наметившийся в последнее время прогресс в нанoeлектронике во многом оказался связанным с введением в практику устройств, содержащих элементы из неупорядоченного кремния [1], как пористого, так и аморфного [2]. Целенаправленное использование подобных материалов тормозится отсутствием достаточной ясности в понимании механизма явлений фотолюминесценции (ФЛ), фотопроводимости и т.п., которые и делают неупорядоченный кремний привлекательным для прикладных областей. В основе этих явлений лежат как быстропротекающие (в масштабе миллисекунд и меньше) процессы излучательной рекомбинации (см. обзор [1]), так и медленные процессы, обусловленные эффектами усталости материала (см., например, [3,4]).

В таких системах полностью проявляются черты, свойственные неупорядоченным средам, например недебаевский характер временного спада ФЛ [1,2]. Как известно (см., например, [5]), к недебаевскому отклику приводят уже самые общие модели неупорядоченных сред. Для аморфного гидрогенизированного кремния в работе [6] на основе модели туннельной рекомбинации электронов и дырок, локализованных в состояниях хвостов зоны проводимости и валентной зоны, было показано, что кинетика ФЛ описывается очень медленно спадающей функцией.

Важно отметить, что подобный медленный спад наблюдается и в экспериментах по донорно-акцепторной ФЛ сильнолегированных компенсированных полупроводников типа ZnSe:N [7]. В работе [7] была построена флуктуационная теория этого явления, позволившая показать, что временной спад ФЛ при фиксированной энергии происходит по закону еще более медленному, чем известная затянута экспонента (stretched exponential) Кольрауша. Близость физических типов беспорядка в аморфном кремнии и в сильнолегированных

полупроводниках указанного выше вида дает возможность применить результаты теории [7] к количественной интерпретации экспериментальных данных по кинетике ФЛ в аморфном кремнии.

С другой стороны, в отличие от случая аморфного кремния в пористом кремнии (ПК) экспериментальные зависимости ФЛ от времени t (см. обзор [1]) часто удается описать эмпирической функцией Кольрауша $\exp[-(t/\tau_K)^\beta]$, где τ_K — характерное время, а $0 < \beta \leq 1$ — показатель Кольрауша. Это отличие является естественным следствием различия в структурной неупорядоченности аморфного гидрогенизированного кремния и ПК. В последнем, согласно современным представлениям [1], выделяются четко структурированные единицы, состоящие из кристаллического кремния и имеющие характерные размеры в нанометровом диапазоне. Элементы структуры ПК обычно моделируются либо квантовыми нитями [4,8], либо сферическими кристаллитами (так называемыми quantum dots), окруженными слоями окиси кремния. В настоящее время предпочтение, однако, отдается второй модели [1].

Существование квантово-размерного эффекта, согласно которому с уменьшением среднего размера кристаллитов Si спектр ФЛ ПК смещается в коротковолновую область [1], позволяет утверждать [9–11], что процесс фотогенерации некоторой электронно-дырочной пары происходит внутри отдельного кристаллита Si, затем электрон и дырка локализуются на ловушках, расположенных на границе раздела этого кристаллита с окружающей окисью, а в дальнейшем рекомбинируют (по туннельному и/или активационному механизму) с испусканием кванта люминесценции. Из этого следует, что ввиду квазидвумерной (ограниченной поверхностями кристаллитов) геометрии распределения ловушек кинетика ФЛ в ПК должна характеризоваться более

резким спадом, чем в аморфном гидрогенизированном кремнии, где долговременная асимптотика ФЛ обусловлена наличием электронов и дырок, которые могут быть разделены сколь угодно большими расстояниями.

Насколько известно авторам, до сих пор не было предложено теоретического подхода, позволяющего с единых позиций описать всю имеющуюся в литературе совокупность экспериментальных данных по кинетике и стационарной ФЛ. Между тем понимание фундаментальных основ механизма излучательной рекомбинации в ПК дало бы возможность путем анализа спектров и временной релаксации ФЛ получить важную информацию о характерных параметрах материала.

При этом особо информативным представляется изучение временной эволюции спектров ФЛ ПК. Работы по моделированию подобных явлений в ПК крайне немногочисленны. Здесь можно упомянуть работу [12], в которой утверждается, что затянутый характер временного спада ФЛ в ПК можно объяснить в рамках модели прыжковой диффузии фотовозбужденных экситонов между различными кристаллитами. Однако трудно согласиться с заключением автора [12] о том, что в отсутствие такой диффузии должен был бы реализоваться чисто экспоненциальный спад ФЛ (что, по сути, является результатом малореалистического предположения о независимости времени рекомбинации от размера кристаллитов в подобной структуре, где этот размер представляет собой случайную величину). В то же время электрические поля, обусловленные вероятным отклонением от локальной электронейтральности на границах кристаллит/окись кремния, могли бы легко разрушить экситон при межкристаллитной диффузии, что делает предположение о такой диффузии неправдоподобным. Кроме того, вывод [12] о том, что расчет временного спада ФЛ методом Монте-Карло в такой модели приводит к функции Кольрауша, носит декларативный характер, поскольку узловые моменты вычислительной процедуры в работе опущены.

Отсутствие в литературе сколько-нибудь надежных теоретических результатов по излучательной рекомбинации в ПК заставляет обратиться к этому вопросу. Именно построению последовательной теории, допускающей количественную интерпретацию экспериментов по кинетике ФЛ ПК, и посвящена настоящая работа, в которой мы ограничимся пределом абсолютного нуля температуры (распространение теории на случай конечных температур, как и теоретический анализ стационарной ФЛ ПК мы приведем позднее). В данной статье покажем, что наблюдающаяся экспериментально кинетика ФЛ ПК, близкая к кинетике Кольрауша, следует из изложенных выше естественных представлений о механизме рекомбинации электрона и дырки, локализованных в случайных положениях на границе раздела кристаллит/окись. Продemonстрируем также самосогласованность теории, дав количественную интерпретацию временной эволюции спектров ФЛ, зафиксированной в экспериментах на реальном ПК.

1. Теоретический анализ кинетики излучательной рекомбинации в пористом кремнии

В качестве прототипа реального ПК примем (следует, например, [1,9]) бесконечную совокупность случайно расположенных сфер из кристаллического кремния, окруженных слоями из окиси кремния. При этом на межфазных границах Si/SiO₂, которые являются дефицитными по кислороду (SiO_x, $x < 2$ [1]), могут содержаться ловушки для электронов и дырок [9]. Для определенности в качестве этих ловушек будем рассматривать примеси донорного и акцепторного типов, которые могут заполняться в результате фотогенерации электронно-дырочных пар в кристаллите при его фотовозбуждении. Электрон, захваченный на донор, и дырка, захваченная на акцептор, образуют так называемую distant pair (по терминологии [11]) и в дальнейшем могут рекомбинировать путем туннелирования через вещество кристаллита с испусканием кванта люминесценции. (Кроме этого достаточно длительного процесса в ПК зафиксирована и "сверхбыстрая" люминесценция [13,14], которая может быть обусловлена аннигиляцией фотовозбужденного экситона внутри кристаллита, без захвата электрона и дырки на ловушки.)

По аналогии с ситуацией в аморфном гидрогенизированном кремнии [2] (а также в сильнолегированных полупроводниках [7,15]) время туннельной рекомбинации электронно-дырочной пары определяется выражением

$$W^{-1}(r) = W_{\max}^{-1} \exp(2r/R_0), \quad (1)$$

где r — "плечо" пары (расстояние между локализованными на поверхности кристаллита электроном и дыркой), R_0 — наибольший (среди частиц в паре) радиус локализации, W_{\max} — постоянная. Вклад соответствующей пары в кинетику процесса ФЛ представляется функцией [15]

$$I_r(t) = -dQ_r(t)/dt = W(r) \exp[-W(r)t], \quad (2)$$

выражающейся через $Q_r(t) = \exp[-W(r)t]$ — мгновенную вероятность того, что акт рекомбинации еще не произошел.

Ясно, что энергия кванта, испущенного при рекомбинации, должна зависеть от r . Действительно, с одной стороны, как было показано еще в [15], учет кулоновского взаимодействия между находящимися на конечном расстоянии r заряженными донором и акцептором, являющимися ловушками для фотовозбужденных электрона и дырки, эффективно увеличивает энергию кванта люминесценции на величину $E_{DA}(r) = e^2/(\epsilon r)$, где e — заряд электрона, ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость среды. С другой стороны, энергия такого кванта должна нести информацию и о ширине запрещенной зоны кристалла (и об энергиях донорного и акцепторного уровней, между которыми, согласно [15], происходит акт

электронно-дырочной рекомбинации). В силу квантово-размерного эффекта ширина запрещенной зоны для рассматриваемого кристаллита E_g должна быть функцией его диаметра L , и, исходя из общих соображений, можно было бы ожидать, что $E_g(L) \sim L^{-2}$ (см., например, [8] и ссылки там). Обычно, однако, на основании анализа экспериментов по ФЛ ПК зависимости $E_g(L)$ приписывают вид [1]

$$E_g(L) = E_g + \frac{c_1}{L} + \frac{c_2}{L^2}, \quad (3)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны для макроскопического кристалла, а c_1 и c_2 — постоянные (в [16] зависимость $E_g(L)$, подобная (3), была получена методом псевдопотенциала в результате численных расчетов электронных энергий полупроводниковых нанокластеров). Заметим, что вклад $E_{DA}(r)$ в энергию кванта ФЛ сходен по форме с вкладом $\sim L^{-1}$ в (3).

Результирующая мгновенная интенсивность ФЛ системы сферических нанокластеров получается усреднением выражения (2) (с учетом (1), (3)): а) по размерам наносфер с подходящей функцией распределения; б) по геометрическому расположению донора и акцептора, служащих ловушками для фотовозбужденного электрона и дырки на поверхности одной наносферы. Примем простейшее предположение, что на поверхности наносферы имеется не более одной донорно-акцепторной пары. Действительно, считая $L = 5$ nm (характерный диаметр кристаллитов в образцах ПК, используемых в экспериментах по ФЛ [1]) и выбирая для концентрации заряженных центров, образуемых кислородом в структуре SiO_x , величину $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [17], находим для оценки числа пар на поверхности раздела кристаллит/ SiO_x значение, близкое к единице. Наконец, полагая функцию распределения наносфер по размерам гауссовой (см., например, [18]), получаем

$$I_E(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta} \int_0^\infty dL \exp\left[-\frac{(L-L_0)^2}{\Delta^2}\right] \int_0^\pi d\theta \sin\theta \times W \left[L \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] \exp\left\{-W \left[L \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right] t\right\} \times \delta\left\{E - E_g(L) - E_{DA}\left[L \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]\right\}, \quad (4)$$

где L_0 — средний диаметр кристаллита в образце ПК, Δ — дисперсия гауссовского распределения, а расстояние между локализованным электроном и дыркой $r = L \cos(\theta/2)$ выражено через широтный угол θ и диаметр кристаллита L . При записи (4) нормировочная постоянная взята равной тому значению, которое получалось бы из гауссовского распределения, проинтегрированного в бесконечных пределах (это допустимо при достаточно "острой" функции распределения, что фактически отражает экспериментальную ситуацию в ПК, см. далее).

После введения безразмерных величин $\xi_0 = L_0/R_0$ и $\Delta_0 = \Delta/R_0$ и выполнения интегрирования по θ выражение (4) с учетом (3) примет вид

$$I_E(t) = \frac{2W_{\max}}{\sqrt{\pi}\Delta_0 E_0} \int_{\xi_{\min}}^\infty \exp\left\{-\frac{(\xi - \xi_0)^2}{\Delta_0^2} - 2\xi x(\xi)\right\} - W_{\max} t \exp[-2\xi x(\xi)] \left\} x^3(\xi) \xi d\xi, \quad (5)$$

где обозначено

$$x(\xi) = E_0 \xi / (\tilde{E} \xi^2 - E_1 \xi - E_2),$$

$$\xi_{\min} = \left(E_1 + E_0 + \sqrt{(E_1 + E_0)^2 + 4\tilde{E}E_2} \right) / (2\tilde{E}),$$

$$\tilde{E} = E - E_g, \quad E_1 = c_1/R_0,$$

$$E_2 = c_2/R_0^2, \quad E_0 = e^2/(\varepsilon R_0).$$

Формула (5) является основным результатом нашей работы. Прежде чем применять ее для описания экспериментально наблюдаемых в ПК спада ФЛ и эволюции спектров во времени, остановимся кратко на качественном анализе этой формулы. Ее отличительной особенностью является то, что присутствие в подынтегральном выражении гауссовой функции распределения по размерам отражает наличие в системе спектра времен излучательной рекомбинации. По форме выражение (5) напоминает полученную нами в [19] функцию электрической релаксации неупорядоченного проводника, которая, как было показано [19], демонстрирует поведение, с высокой точностью воспроизводящее функцию Кольрауша. Таким образом, предсказываемый формулой (5) временной спад ФЛ ПК также должен описываться зависимостью, близкой к функции Кольрауша, причем область, в которой проявляется такая зависимость, будет тем шире, чем шире гауссова функция распределения [19]. Экспериментально временной спад ФЛ по типу эмпирического закона Кольрауша неоднократно наблюдался в ПК [1,9].

2. Анализ экспериментальных данных

Для количественного описания экспериментальных данных по кинетике ФЛ ПК (см. рис.1,3) необходимо задать численные значения параметров, фигурирующих в выражении (5). При этом часть из них известна из независимых измерений. Так, обработка данных по поглощению света образцами ПК приводит к следующим значениям: $E_g = 1.17 \text{ eV}$, $c_1 = 18.4 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$, $c_2 = 202 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^2$ [1]. Такие величины, как средний размер кристаллитов и дисперсия их распределения, тоже могут считаться известными (например, согласно электронно-микроскопическим измерениям [1,9], характерные значения L_0 в люминесцентных образцах ПК лежат в окрестности 5–7 nm). Что касается W_{\max} , то из скорости спада ФЛ на рис. 1 легко получить оценку

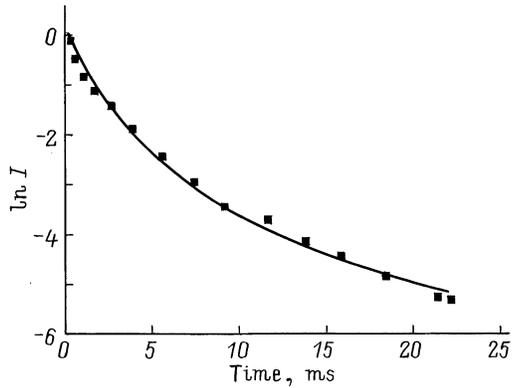


Рис. 1. Экспериментальный (при $T = 11$ К) [12] (точки) и построенный по формуле (5) (сплошная линия) временной спад ФЛ ПК. Значения параметров приведены в тексте. I — интенсивность.

$W_{\max} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ (отметим, что величина такого же порядка определяет спад ФЛ в легированных полупроводниковых образцах GaP [15]). Эффективная диэлектрическая проницаемость ε может быть установлена по экспериментально измеряемому значению эффективного показателя преломления ПК [1], что дает $\varepsilon \sim 2-6$. Наконец, для радиуса локализации R_0 в настоящее время не имеется сведений о возможных значениях, и мы определим эту величину из согласия построенной теории с экспериментальными данными по ФЛ ПК.

Для демонстрации применимости формулы (5) к количественному описанию экспериментов по кинетике ФЛ ПК на рис. 1 приведено сравнение теоретической кривой, построенной по этой формуле, с данными работы [12], полученными при 11 К для энергии люминесценции $E = 1.86 \text{ eV}$. При этом были использованы следующие значения параметров: $L_0 = 75 \text{ \AA}$, $\Delta = 12 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 3.1$, $R_0 = 2.6 \text{ \AA}$, $W_{\max} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ (значения остальных параметров см. выше).

Формула (15) также позволяет проследить временную эволюцию спектров ФЛ ПК. На рис. 2 с помощью формулы (5) построены теоретические спектры при разных временах спада ФЛ при тех же значениях параметров. Поскольку авторы не имеют экспериментальных данных по соответствующим спектрам при близких к абсолютному нулю температурах, на рис. 3 приведена временная эволюция положения максимумов кривых, изображенных на рис. 2, совместно с соответствующими экспериментальными данными [12]. Что касается ширины представленных на рис. 2 теоретических спектров, то качественно ее ход со временем согласуется с экспериментально наблюдаемым [12], однако при приведенных значениях параметров она оказывается меньше измеренной.

Таким образом, с помощью предложенного подхода удастся дать количественное описание как кинетики, так и эволюции спектров ФЛ ПК при реалистических значениях параметров.

Продемонстрированный в настоящей работе подход позволил с единых позиций дать количественное описание основных особенностей явления нестационарной ФЛ в неупорядоченных структурах типа ПК при низких температурах. При этом просхождение таких особенностей (неэкспоненциального — по типу эмпирического закона Кольрауша — временного спада ФЛ ПК, формы спектра ФЛ и "красного смещения" максимума спектра со временем) удалось интерпретировать в рамках представлений о туннельной излучательной рекомбинации фотовозбужденных электрона и дырки, захваченных на поверхности каждого из кристаллитов, для которых имеется гауссовское распределение по размерам. Параметры теории, определяющие характеристики ПК, имеют ясный физический смысл, и их численные значения могут быть восстановлены из экспериментов по кинетике ФЛ.

Предложенный подход допускает естественное расширение на случай учета большего числа каналов донорно-акцепторной рекомбинации, что могло бы привести к уширению теоретических спектров, необходимо для количественного согласования с эксперимен-

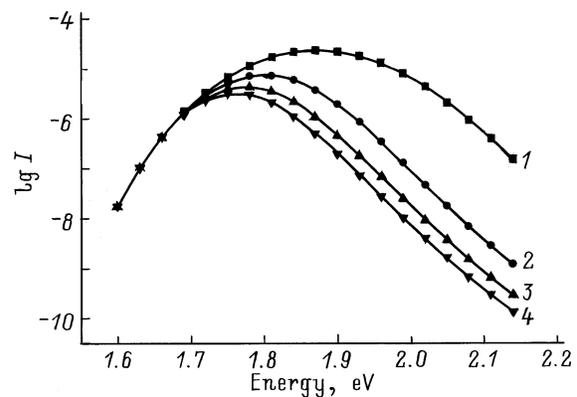


Рис. 2. Временная эволюция спектров ФЛ, предсказываемая формулой (5), при значениях параметров, соответствующих кривой на рис. 1 (I — интенсивность). t , ms: 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15.

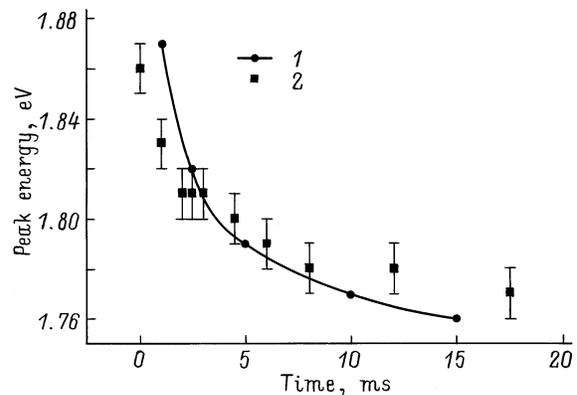


Рис. 3. Временная эволюция положения максимумов спектров, изображенных на рис. 2 (1), и соответствующие экспериментальные данные [12] при $T = 11$ К (2).

тальными данными по спектральным характеристикам ФЛ ПК.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемый подход может составить основу последовательной теории оптических явлений в неупорядоченных материалах типа ПК.

Список литературы

- [1] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
- [2] В. Ванг, Х. Фришше. В кн.: *Аморфный кремний и родственные материалы* / Под ред. Х. Фришше. Пер. с англ. Мир, М. (1991). С. 361–379.
- [3] I.M. Chang, S.C. Pan, Y.F. Chen. *Phys. Rev.* **B48**, 8747 (1993).
- [4] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТТ* **39**, 7, 1165 (1997).
- [5] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1984).
- [6] D.J. Dunstan, F. Boulitrop. *Phys. Rev.* **B30**, 5945 (1984).
- [7] I. Kuskovsky, G.F. Neumark, V.N. Bondarev, P.V. Pikhitsa, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2413 (1998).
- [8] М.С. Бресслер, И.Н. Ясиевич. *ФТП* **27**, 871 (1993).
- [9] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. *Phys. Rev.* **B48**, 4883 (1993).
- [10] L.N. Dinh, L.L. Chase, M. Balooch, W.J. Siekhaus, F. Wooten. *Phys. Rev.* **B54**, 5029 (1996).
- [11] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* **86**, 370 (1999).
- [12] L. Pavesi. *J. Appl. Phys.* **80**, 216 (1996).
- [13] T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Y. Kanemitsu. *Phys. Rev.* **B47**, 13 876 (1993).
- [14] K. Shiba, S. Miyazaki, M. Hirose. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 1684 (1998).
- [15] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. *Phys. Rev.* **140**, A202 (1965).
- [16] M.V. Rama-Krishna, R.A. Friesner. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 629 (1991).
- [17] D.L. Griscom. *J. Non-Cryst. Sol.* **73**, 51 (1985).
- [18] X. Chen, J. Zhao, G. Wang, X. Shen. *Phys. Lett.* **A212**, 285 (1996).
- [19] V.N. Bondarev, P.V. Pikhitsa. *Phys. Rev.* **B54**, 3932 (1996).