

Кинетика экситонной фотолюминесценции в низкоразмерных структурах кремния

© А.В. Саченко, Э.Б. Каганович[¶], Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 5 марта 2001 г. Принята к печати 11 мая 2001 г.)

Измерены спектры фотолюминесценции с временным разрешением в видимой области спектра в диапазоне температур 90–300 К для пористых пленок нанокристаллического кремния, полученных лазерным осаждением. Энергетический и временной диапазоны спектров перекрывают соответственно пределы 1.4–3.2 эВ и 50 нс–10 мкс. Изучены взаимосвязи между характеристиками фотолюминесценции (интенсивностью, спектром излучения, временами релаксации, их температурными зависимостями) и структурными, диэлектрическими свойствами (размером и формой нанокристаллов Si, оксидной фазой их оболочек, пористостью пленок). Принята модель фотолюминесценции, в которой поглощение и излучение фотонов происходит в квантово-размерных нанокристаллах, а в излучательной рекомбинации участвуют кинетически связанные подсистемы электронно-дырочных пар и экситонов. Предложены возможные механизмы экситонной оже-рекомбинации в низкоразмерных структурах кремния.

1. Введение

Нанокристаллический кремний (*nc*-Si) с эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре представляет собой наноккомпозит, как минимум двухфазный, в котором нанокристаллы (НК) кремния (размеры которых соответствуют тем, при которых реализуется эффект размерного квантования) расположены в матрице, чаще в виде оксида кремния, в том числе пористого SiO_x (пористый кремний — *por*-Si). Начиная с работ Кэнема с сотр. [1,2], во многих работах (см., например, [3,4]) рассматривается связь медленной полосы ФЛ *por*-Si с излучательной аннигиляцией экситона. Еще в работах Келдыша с сотр. (см. [5]) было показано, что в низкоразмерных полупроводниковых структурах экситоны обладают большими энергиями связи из-за помещения их в среду с меньшей диэлектрической проницаемостью ϵ_2 , чем диэлектрическая проницаемость НК ϵ_1 ($\epsilon_2 < \epsilon_1$) (эффект диэлектрического усиления). В литературе дискутируется связь медленной составляющей красной ФЛ *por*-Si с низкоразмерной фазой Si:O:H интерфейса НК/SiO_x [6] и с электронными состояниями, обусловленными Si=O-связями для малых размеров НК ($d < 3$ нм) [7]. Рассмотрена модель, учитывающая модификацию квантовых состояний в НК поверхностным потенциалом [8]. Нет единого мнения и по поводу природы быстрой составляющей ФЛ, механизмов рекомбинации, определяющих голубую ФЛ. Обычно последнюю связывают с дефектами оксида кремния [2,9], хотя приводятся и доводы в пользу зона-зонной рекомбинации в НК [10]. Во многих работах отмечается множественный характер механизмов видимой ФЛ в *nc*-Si, зависящий от особенностей структуры и условий измерения ФЛ [2,6–10].

В данной работе для установления механизмов видимой ФЛ в пленках *nc*-Si, полученных лазерным осаждением, во-первых, изучаются взаимосвязи между характеристиками ФЛ в видимой области спектра с временным разрешением (интенсивностью, спектром излучения, временами релаксации, их температурными зависимостями) в диапазоне температур $T = 90–300$ К и структурными свойствами (размерами и формой кремниевых нанокристаллов, оксидной фазы их оболочек, пористостью пленок). Во-вторых, обсуждаются экситонные механизмы излучательной и безызлучательной рекомбинации в квантовых структурах *nc*-Si, рассмотрены механизмы экситонной оже-рекомбинации. В-третьих, для объяснения полученных экспериментальных результатов рассматривается модель ФЛ, в которой и поглощение, и излучение фотонов происходит в квантово-размерных НК Si. В рекомбинации принимают участие кинетически связанные подсистемы электронно-дырочных пар и экситонов. Так как энергии связи основных состояний экситонов в НК малых размеров могут достигать значений вплоть до 1 эВ, считается, что доля экситонной рекомбинации велика и характеристики ФЛ связаны с рекомбинацией экситонов, локализованных в НК Si. Более того, предполагается, что и безызлучательная рекомбинация в рассматриваемом случае определяется экситонной оже-рекомбинацией. Высокая интенсивность ФЛ *nc*-Si по сравнению с массивным кристаллическим кремнием (*c*-Si) обусловлена не только усилением излучательного канала рекомбинации, но и подавлением безызлучательного. Показано, что в интервале температур $T = 90–300$ К наблюдаемые времена релаксации ФЛ, лежащие в диапазоне $\tau = 50$ нс–1 мс, определяются безызлучательными временами. При окислении *nc*-Si наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ, времени ее релаксации и красный сдвиг спектра ФЛ связаны с проявлением эффекта диэлектрического усиления и более эффективным подавлением безызлучательных по-

[¶] E-mail: ebk@l-dif.semicond.kiev.ua

верхностных каналов рекомбинации в более крупных НК Si. Показано, что отличительной чертой спектров быстрой составляющей ФЛ (с характерными временами $\tau < 50$ нс) является их широкий энергетический диапазон от 1.4 до 3.2 эВ, наличие трех полос: центральной и двух боковых (низко- и высокоэнергетической). Предполагается, что излучение высокоэнергетической (голубой) полосы может быть связано не только с зоназонной рекомбинацией (между квантовыми уровнями), но и с дефектами матрицы SiO_x, а в излучение низкоэнергетической (красной) полосы вносят вклад и переходы с участием фононов.

2. Методика измерений и образцы

Особенности эксперимента состоят, во-первых, в сопоставлении фотолюминесцентных свойств широкого ряда образцов *nc-Si*: от пленок оксида кремния, обогащенных кремнием, до *por-Si* через промежуточные состояния структур, содержащих НК Si различных размеров в матрице SiO_x различной пористости и состава. Во-вторых, использован метод ФЛ с временным разрешением. Возбуждение ФЛ осуществляли излучением азотного лазера (длина волны $\lambda = 337$ нм, длительность импульсов $\tau_p = 8$ нс), регистрацию сигнала проводили в режиме счета фотонов. Спектры ФЛ пленок измеряли за время действия импульса возбуждения. Совмещали передние фронты строба шириной 250 нс и импульса лазера, получая спектр ФЛ при временах $t < 250$ нс, и сдвигали строб относительно импульса лазера для измерения времен < 50 нс. Последующие спектры ФЛ измеряли с задержкой строба в 250 нс. При измерении спектров ФЛ *por-Si* увеличивали и ширину строба, и время его задержки.

Объектами исследования служили три типа образцов *nc-Si*: образцы первого и второго типов — в виде пленок, полученных методом импульсного лазерного испарения *c-Si* в вакууме, образцы третьего типа (для сравнения) — традиционные слои *por-Si*, сформированные химическим окрашивающим (тип 3a) [11,12] и электрохимическим (тип 3b) травлением *c-Si*. Пленки первого типа были осаждены из прямого потока частиц эрозионного факела на подложку, удаленную по нормали от мишени [13], а второго типа — из обратного потока частиц на подложку, расположенную в плоскости мишени [14]. Распыление проводили излучением YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модулированной добротности, с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм, энергией в импульсе ~ 0.2 Дж, при длительности импульса $\tau_p = 10$ нс и частоте их повторения 25 Гц. В первом случае *c-Si* распыляли в атмосфере кислорода, давление которого в камере варьировали в пределах $1.5 \cdot 10^{-2}$ –20 Па, во втором — в атмосфере инертного газа, гелия или аргона, при давлении ~ 65 и 6.5 Па соответственно.

3. Результаты измерений фотолюминесценции с временным разрешением в пленках *nc-Si*

Анализ взаимосвязи между характеристиками ФЛ с временным разрешением и структурными особенностями образцов показал, что фотолюминесцентные свойства образцов первого и третьего типов представляют два предельных случая. Первый предельный случай — это свойства структур с НК Si в виде квантовых точек в матрице SiO_x ($x = 1-2$) с минимальной пористостью ($p \approx 1-2\%$). ФЛ характеризовалась только быстрой составляющей ($\tau < 50$ нс), спектр излучения лежал в диапазоне энергий $h\nu = 1.6-3.2$ эВ. С уменьшением размеров НК (d) росла интенсивность ФЛ (I_{PL}) и максимум излучения сдвигался в голубую область спектра [13]. Второй предельный случай — свойства *por-Si* (тип 3b образцов наиболее характерен), структур с НК Si в виде квантовых нитей в матрице сильно пористой фазы SiO_x ($p \approx 70-85\%$). В ФЛ наряду с быстрой присутствовала и медленная составляющая с временами релаксации, достигающими нескольких миллисекунд. Медленная составляющая доминировала, ее спектр был сдвинут в низкоэнергетическую сторону (рис. 1, a). Между этими предельными случаями лежали свойства образцов второго типа, представляющие собой НК Si в виде квантовых точек в матрице промежуточной пористости. Свежеполученные образцы второго типа характеризовались более интенсивной ФЛ, чем образцы первого типа, но в спектре присутствовала так же только быстрая составляющая. С уменьшением размеров НК спектр ФЛ сдвигался в голубую область (рис. 1, b).

Медленная составляющая ФЛ ($\tau > 250$ нс) появлялась при температуре $T \approx 150$ К, и ее интенсивность увеличивалась при уменьшении температуры (рис. 1, c). Для образцов второго типа в отличие от первого при окислении (как при старении на воздухе, так и вследствие термообработок) вклад медленной компоненты ФЛ увеличивался, времена релаксации достигали микросекунд, а спектр сдвигался в низкоэнергетическую область (рис. 1, d). Для всех образцов второго типа с повышением температуры от 90 до 300 К происходили изменения в форме спектра только быстрой составляющей, причем в ее низкоэнергетической области — с увеличением температуры ее интенсивность увеличивалась (рис. 1, e). Спектры быстрой составляющей ФЛ ($\tau < 250$ нс) элементарны, раскладываются на три гауссовы полосы (основную и две боковые) (рис. 1, b). При старении на воздухе положение максимума низкоэнергетической полосы почти не изменяется, но заметно уменьшается ее интенсивность. Максимумы основной и высокоэнергетической полос смещаются в красную область спектра. При дальнейшем увеличении времени регистрации ($t > 250$ нс) резко уменьшается интенсивность высокоэнергетической полосы, максимум основной полосы несколько смещается в область более низких энергий и

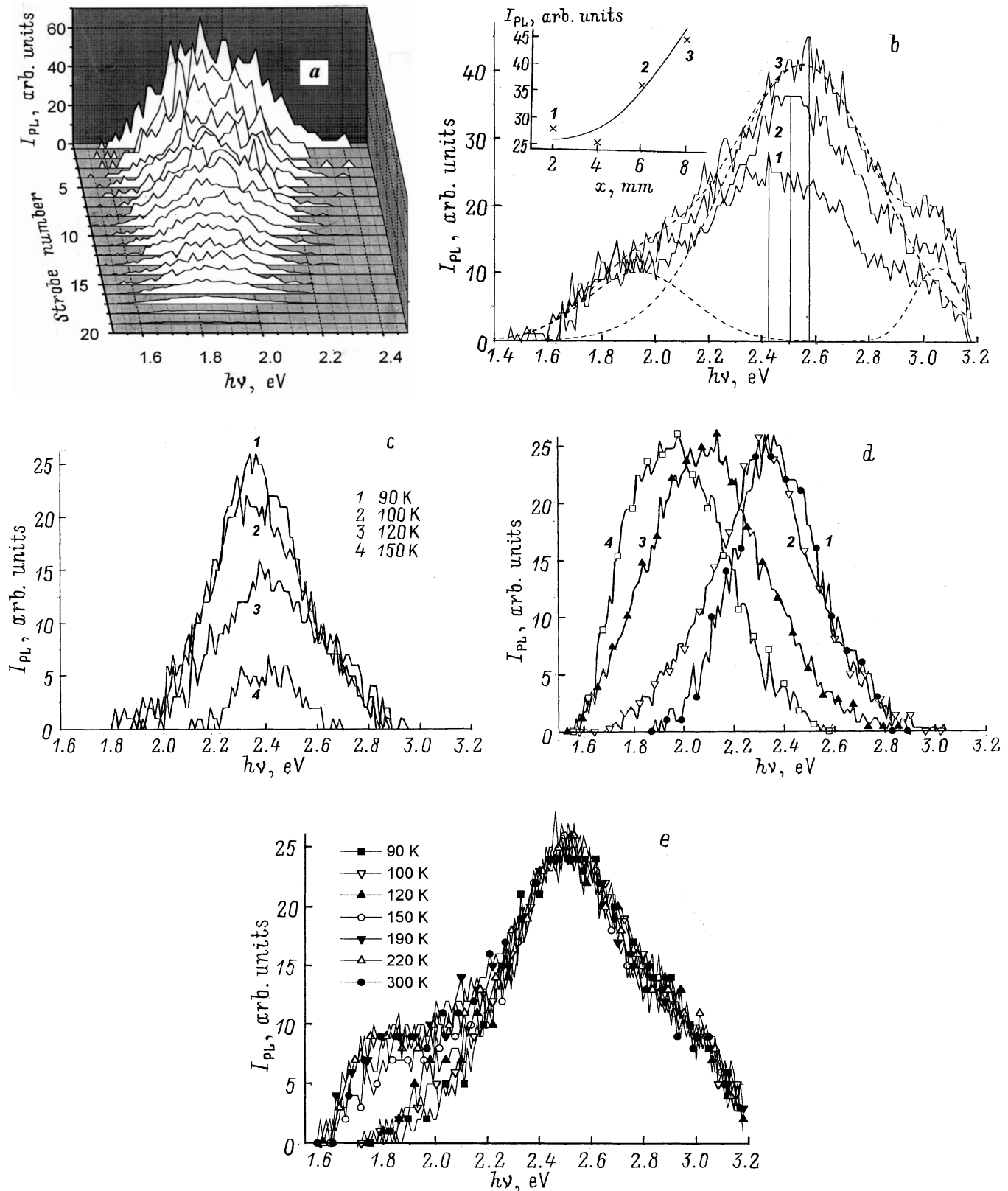


Рис. 1. Спектры ФЛ с временным разрешением: *a* — *por*-Si (максимальные времена, $\tau \approx 100$ мкс); (*b*–*e*) — образцы второго типа. *b* — свежеприготовленные образцы с размерами НК для 1–3 $d_1 > d_2 > d_3$ ($\tau < 50$ нс); дано разложение кривой 3 на 3 гауссиана; на вставке — зависимость интенсивности ФЛ от расстояния от точки распыления x . *c* — свежеприготовленный образец, измерения в диапазоне температур 90–150 К ($\tau = 250$ –500 нс). *d*: 1 — свежеприготовленный образец, 2 — состаренный на воздухе, 3 — отожженный при 900 К, 4 — отожженный при 1300 К; температура измерения 90 К; ФЛ — интегральная по медленным составляющим. *e* — свежеприготовленный образец; температура измерения 90–300 К ($\tau < 250$ нс).

форма спектра ФЛ описывается одной гауссовой кривой (рис. 1, *c, d*).

Как для *por-Si*, так и для окисленных пленок второго типа наблюдали четкую корреляцию между увеличением интенсивности ФЛ и увеличением времени ее релаксации при воздействии различных технологических факторов, например, температуры или времени термообработок. С уменьшением температуры измерений времени релаксации ФЛ увеличивались. Квантовый выход ФЛ для пленочных структур при температуре 300 К достигал нескольких процентов. Кривые релаксации ФЛ имели вид растянутых экспонент, аналогичных тем, что присущи *por-Si* [2,6,12].

4. Экситонные механизмы видимой фотолюминесценции

Согласно неравновесной термодинамике, справедливо следующее соотношение между концентрациями экситонов n_x , электронно-дырочных пар n и энергией связи экситона E_x :

$$n_x = \frac{n^2}{n_0 \exp(-E_x/kT)}, \quad (1)$$

где n_0 — статистический множитель экситонного состояния, kT — тепловая энергия.

В случае однородного поглощения монохроматического излучения из области межзонных переходов, возбуждающего ФЛ, уравнение непрерывности генерационно-рекомбинационных потоков электронно-дырочных пар и экситонов имеет такой вид:

$$\frac{d(n + n_x)}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} - \frac{n_x}{\tau_x} + \alpha I, \quad (2)$$

где

$$\tau_n = \left(\frac{1}{\tau_n^r} + \frac{1}{\tau_n^n} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$\tau_x = \left(\frac{1}{\tau_x^r} + \frac{1}{\tau_x^n} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Здесь приняты следующие обозначения: τ_n и τ_x , τ_n^r и τ_x^r , τ_n^n и τ_x^n — соответственно полные, излучательные и безызлучательные времена жизни электронно-дырочных пар и экситонов, α — эффективный коэффициент поглощения возбуждающего света с учетом многократного отражения в *nc-Si*, I — его интенсивность.

В рассматриваемом случае генерированные светом электронно-дырочные пары благодаря кулоновскому притяжению образуют экситоны, поэтому в процессе рекомбинации существуют две кинетически связанные подсистемы. Особый интерес представляет так называемый случай высокого уровня возбуждения [15], когда $n_x > n$ и релаксация возбуждения происходит в основном по экситонной подсистеме. Как видно из выражений (1) и (2), указанный случай реализуется тем вероятнее, чем ниже температура и чем больше величина E_x . В массивном кремнии вследствие малости E_x он возможен

только при очень низких температурах. Соотношение (1) должно выполняться не только для свободных, но и для связанных или автолокализованных экситонов, для которых энергия связи обычно весьма велика (см., например, [7]). При достаточно большой величине E_x условие высокого уровня возбуждения в НК Si реализуется уже при комнатных температурах.

В наноструктурах величина E_x зависит от размеров d , формы НК, от диэлектрических свойств матрицы. О виде этих зависимостей для *nc-Si* в литературе существуют следующие сведения. В [16] установлено, что статическая диэлектрическая проницаемость в наночастицах кремния с уменьшением размеров от 6–2 до 1 нм резко убывает от 11.7 до 4. В работе [5] в приближении постоянной эффективной массы рассмотрено кулоновское взаимодействие в квантовых полупроводниковых нитях и приведено выражение для $E_x(d, \varepsilon_1, \varepsilon_2)$ с учетом диэлектрических проницаемостей НК и окружающей их среды. В [4,17] выполнены расчеты энергий связи экситонов для квантовых нитей в средах с различными диэлектрическими проницаемостями. Если в [4] расчет выполнен вариационным методом, то авторы [17] использовали волновую функцию, полученную путем разложения по системе линейнонезависимых функций, описывающих продольные (вдоль нити) и поперечные движения взаимодействующих электронов и дырок. В [7] рассчитана зависимость электронной структуры Si-кластеров с одной Si=O-связью в зависимости от размеров кластера. Из рис. 2, где приведены результаты расчета зависимостей $E_x(d)$ для $\varepsilon_2 = 1$ и $\varepsilon_2 = 2$ из [17], (кривые 2, 2') прежде всего следует, что энергия связи экситонов в квантовых нитях может достигать 1.0 эВ при $\varepsilon_2 = 1$, что в свою очередь свидетельствует в пользу существенной роли экситонной рекомбинации в *nc-Si*. Чтобы показать, насколько существенно влияние величины энергии связи экситонов на длинноволновый сдвиг максимума спектра

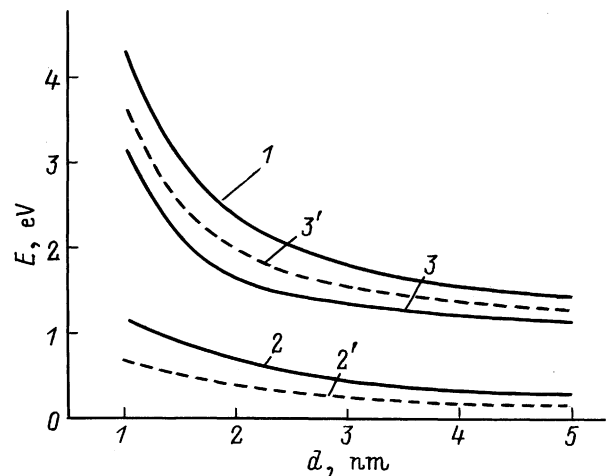


Рис. 2. Зависимости от размеров НК (d) энергий (E) уширенной зоны E_g (1) [18], связи экситона E_x (2, 2') [17] и экситонных переходов E_{nv} (3, 3') для $\varepsilon_2 = 1$ (2, 3) и $\varepsilon_2 = 2$ (2', 3').

ФЛ по сравнению с поглощаемой энергией, на рис. 2 приведены энергии соответствующих экситонных излучательных переходов E_{hv} (кривые 3, 3'). Они получены с учетом уширенной запрещенной зоны E_g , рассчитанной в кластерном приближении в [18]. Заметим, что величина энергии экситонов для квантовых точек будет больше, чем для квантовых нитей, и, следовательно, энергия экситонных переходов будет меньше и зависимость ее от размеров НК будет более пологой, близкой к приведенной в [17].

Перейдем теперь к обсуждению механизмов излучательной и безызлучательной рекомбинации в НК Si. Поскольку кремний является непрямозонным полупроводником, то по мере уменьшения размера НК Si вследствие частичного снятия закона сохранения импульса вероятности как зона-зонной, так и экситонной излучательной рекомбинации существенно возрастают [19]. При размерах ~ 3 нм величины τ_n^r и τ_x^r (для перехода с синглетного уровня) становятся меньше 1 мкс. Однако время экситонной излучательной рекомбинации в случае, когда переход происходит с триплетного уровня, оказывается значительно ббльшим вследствие того, что этот переход в первом приближении является запрещенным [2]. Поэтому для объяснения интенсивной красной полосы ФЛ с квантовым выходом порядка 1–10% нужно объяснить и соответствующее увеличение времен безызлучательной рекомбинации.

Что касается "объемного" и "поверхностного" механизмов безызлучательной многофононной рекомбинации, то они не могут быть единственными. При среднем диаметре наночастицы 3 нм ее объем составляет $\sim 10^{-20}$ см³, а площадь поверхности $\sim 10^{-13}$ см². Поэтому глубокие локальные центры, принимающие участие в многофононной рекомбинации, как правило, присутствуют далеко не во всех наночастицах. Исключением являются квантовые нити с большим количеством оборванных связей на поверхности, но их пассивация позволяет свести поверхностную безызлучательную многофононную рекомбинацию практически к нулю. Это происходит тогда, когда концентрация оборванных незамкнутых связей становится меньше $1/\pi hd$, где h — длина нити, а d — ее диаметр. Поэтому основным механизмом безызлучательной рекомбинации в кремниевых наночастицах становится оже-рекомбинация. Тем не менее следует заметить, что из-за большой внутренней поверхности nc-Si влияние даже малых концентраций поверхностных состояний может быть значительным.

Будем считать, что реализуется высокий уровень возбуждения и фотолюминесценция в наноструктурах определяется экситонным механизмом. Тогда в стационарном режиме, согласно (2), концентрация экситонов дается выражением $n_x = \alpha I \tau_x$. Рассмотрим вначале случай, когда оже-рекомбинация обусловлена взаимодействием экситона и свободного электрона (или дырки), т.е. $\tau_x^{-1} = An$, где A — постоянная. Тогда получаем с учетом (1) при квантовом выходе фотолюминесценции,

значительно меньшем 1, что

$$\tau_x \sim \frac{\exp(E_x/3kT)}{I^{1/3}}. \quad (5)$$

Поскольку в кремниевых наночастицах указанного выше размера $E_x/kT \gg 1$, время оже-рекомбинации в них должно существенно превышать время оже-рекомбинации в массивных кристаллах, вследствие чего квантовый выход фотолюминесценции в наноразмерных кремниевых структурах должен быть значительно выше, чем в массивном кремнии. Более того, величина E_x и, следовательно, τ_x зависят не только от размера наночастицы, но и от диэлектрических свойств ее окружения, что позволяет, в частности, объяснить влияние пористости (благодаря уменьшению значения ϵ_2) на величину τ_x .

Кинетика затухания ФЛ в данном случае определяется зависимостью $n_x(t)$, которая имеет вид

$$n_x(t) = \frac{\exp(E_x/kT)}{[At/2 + n(0)^{-1}]^2 n_0}, \quad (6)$$

где

$$n(0) = \left[\frac{\alpha I n_0 \exp(-E_x/kT)}{A} \right]^{1/3}$$

— концентрация электронно-дырочных пар в момент выключения освещения. Как видно из (6), закон релаксации существенно неэкспоненциальный, причем по мере релаксации ФЛ мгновенное рекомбинационное время очень сильно возрастает.

Зависимость квантового выхода ФЛ η от интенсивности освещения в данном случае определяется соотношением

$$\eta \propto \frac{I^{2/3}}{I} = I^{-1/3} \quad (7)$$

и совпадает с соответствующей зависимостью для случая, когда безызлучательная рекомбинация определяется межзонной оже-рекомбинацией. Различие между ними заключается в различных законах зависимости времен релаксации от интенсивности возбуждения. Так, в случае экситонной оже-рекомбинации время релаксации пропорционально $I^{-1/3}$, в то время как в случае межзонной оже-рекомбинации оно пропорционально $I^{-2/3}$.

Рассмотрим далее случай, когда экситонная оже-рекомбинация происходит вследствие неупругого взаимодействия двух экситонов. При этом $\tau_x^{-1} = Bn_x$, где B — постоянная, и закон релаксации $n_x(t)$ в случае высокого уровня возбуждения имеет гиперболический характер:

$$n_x(t) = [Bt + n_x^{-1}(0)]^{-1}, \quad (8)$$

где $n_x(0) = (\alpha I/B)^{1/2}$ — концентрация экситонов в момент выключения освещения.

Зависимость величины η от интенсивности освещения в этом случае определяется соотношением

$$\eta \propto \frac{I^{1/2}}{I} = I^{-1/2}. \quad (9)$$

Полученные выше различные релаксационные кривые и зависимости ФЛ от интенсивности возбуждения при различных механизмах безызлучательной экситонной рекомбинации можно использовать для анализа соответствующих экспериментальных зависимостей ФЛ *nc-Si*.

5. Обсуждение экспериментальных результатов. Механизмы видимой фотолюминесценции в исследуемых пленках

Наблюдаемые для свежеприготовленных пленок увеличение интенсивности ФЛ и сдвиг максимума спектра в высокоэнергетическую часть с уменьшением размеров НК (рис. 1, *b*) свидетельствует о проявлении эффекта размерного квантования в НК. Неэлементарность спектров ФЛ, наличие полос с различной кинетикой, большая ширина полос (рис. 1, *b, c*) указывают не только на дисперсию размеров НК, но и на проявление нескольких механизмов рекомбинации.

Из литературных данных известно (см., например, [2,4,6,20]), что излучательная рекомбинация в окисленном *nc-Si* происходит по различным каналам, включающим, наряду с синглетным и триплетным экситонными переходами, переходы с участием электронно-дырочных пар между квантовыми уровнями в НК, причем времена релаксации ФЛ уменьшаются с увеличением энергии излучения. Для триплетной красной полосы они достигают миллисекунд, для зона-зонной рекомбинации от сотен пикосекунд–сотен наносекунд для голубой полосы до сотен микросекунд для красной. Другой канал рекомбинации связан с дефектами оксидного слоя [9,10,20]. Так, его голубая полоса с максимумом при $h\nu = 2.7$ эВ имеет характерные времена в несколько наносекунд [20], и для других полос характерные времена составляют от наносекунд до микросекунд [10].

Самые "быстрые" спектры, наблюдаемые нами за время действия лазерного импульса, т.е. характеризующиеся временами в десятки наносекунд, лежали в очень широком диапазоне энергий $h\nu = 1.4-3.2$ эВ и состояли из трех полос (рис. 1, *e*). Самые "медленные" спектры с временами, достигающими микросекунд, могли быть описаны одной гауссовой кривой в диапазоне энергий $h\nu = 1.4(1.6)-2.8$ эВ (рис. 1, *d*). Представляется разумным предположить, что быстрая голубая полоса обусловлена не только зона-зонной рекомбинацией в самых мелких НК, но и, возможно, рекомбинацией на локальных уровнях, связанных с дефектами SiO_2 . Полоса в диапазоне энергий $h\nu = 1.4(1.6)-2.8$ эВ определяется проявлением кинетически связанных подсистем электронно-дырочных пар и экситонов. Увеличение интенсивности быстрой составляющей ФЛ в низкоэнергетической области спектра с увеличением температуры от 90 до 300 К (рис. 1, *e*) связывается с вкладом излучательных переходов с участием фононов.

Так как величина квантового выхода всех исследованных образцов не превышала нескольких процентов, и мы наблюдали коррелированное изменение интенсивности ФЛ и времени ее релаксации при температурах $T > 150$ К, следовательно, измеряемое время ФЛ определяется временем безызлучательной рекомбинации ФЛ в исследованном диапазоне температур.

Присутствие только быстрой составляющей ФЛ невысокой интенсивности для свежеполученных пленок объясняется доминированием быстрого поверхностного безызлучательного канала рекомбинации. Действительно, граница НК/ SiO_x в этих пленках характеризуется высокой неравномерностью осаждения кислорода, в отличие от совершенной границы *c-Si/SiO*₂ ей присуще большое количество поверхностных дефектов. Как свидетельствует эксперимент, отсутствие пор в пленках первого типа, в отличие от пленок второго типа, не позволяет изменить рекомбинационные свойства границы НК/ SiO_x окислением.

Иная ситуация реализуется для пористых пленок второго типа. Прежде всего при окислении возрастает величина энергии связи экситона, так как диэлектрическая проницаемость SiO_2 меньше диэлектрической проницаемости *c-Si*. Следовательно, растет вероятность излучательной экситонной рекомбинации. Величина энергии экситонного перехода уменьшается (красный сдвиг спектра). Облегченная по порам диффузией кислорода способствует пассивации оборванных связей атомов Si, уменьшению количества поверхностных безызлучательных уровней. Количество этих состояний для более крупных НК больше, чем для более мелких, поэтому подавление безызлучательного поверхностного канала эффективнее проявляется в их ФЛ, а следовательно, в более длинноволновой части спектра ФЛ. Еще и с этим связан красный сдвиг спектра ФЛ при окислении (рис. 1, *d*), а также существенное увеличение интенсивности ФЛ. Заметим, что энергии излучения, наблюдаемые для длинноволновых полос, попадают в диапазон рассчитанных энергий для экситонных переходов (рис. 2). Убедительным проявлением экситонной рекомбинации являются и экспериментальные результаты по увеличению времен релаксации ФЛ.

При окислении с увеличением толщины оксидного слоя оказывается затрудненным механизм безызлучательной рекомбинации, связанный с истеканием носителей заряда из НК при туннелировании через потенциальные барьеры [21]. Дисперсия размеров и величина этих барьеров определяют характер релаксационной кривой ФЛ в виде набора кусочных экспонент. Этот механизм безызлучательной рекомбинации объясняет и наблюдаемые величины времен релаксации, достигающие в *por-Si* значений вплоть до единицы миллисекунд, но не согласуются с наблюдаемыми их температурными зависимостями. Такие же большие времена безызлучательной рекомбинации и неэкспоненциальный характер релаксации ФЛ присущи оже-экситонной рекомбинации, рассмотренной выше, при которой безызлучательная

рекомбинация определяется передачей энергии экситона свободному электрону (дырке). Экспериментально наблюдаемые зависимости величины τ_x , так же как и величины E_x , от размеров НК, их формы и диэлектрического окружения свидетельствуют о проявлении этого механизма экситонной оже-рекомбинации.

На преимущественно экситонную природу видимой ФЛ в исследуемых пористых пленках *nc*-Si указывает возможность непротиворечивого объяснения совокупности наблюдаемых закономерностей излучательной и безызлучательной рекомбинации, их зависимостей от условия получения и измерения в рамках этого механизма.

6. Заключение

Итак, результаты проведенных исследований пленок, полученных лазерной абляцией, объясняются в рамках модели, использующей эффект размерного квантования в НК Si. Предполагается, что как поглощение фотонов, так и излучение, отвечающее за видимую ФЛ, происходит в НК. При возбуждении электронно-дырочных пар светом с энергией из области зона-зонного поглощения НК Si в рекомбинации участвуют как электронно-дырочные пары, так и экситоны. Пористость пленок, обеспечивая эффект диэлектрического усиления, определяет большие энергии связи экситонов, что в свою очередь определяет доминирующую роль экситонного механизма ФЛ. Высокая эффективность видимой ФЛ обусловлена как подавлением безызлучательного поверхностного канала рекомбинации, так и большими временами экситонной оже-рекомбинации.

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham. P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82** (3), 909 (1997).
- [3] П.К. Кашкаров, Б.И. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. УФН, **168** (5), 577 (1998).
- [4] M.G. Lisachenko, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Phys. St. Sol. (a), **182**, 297 (2000).
- [5] В.С. Бабиченко, Л.В. Келдыш, А.П. Силин. ФТТ, **22** (4), 1238 (1980).
- [6] Y. Kanemitsu. Phys. Reports, **263**, 1 (1995).
- [7] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., **82** (1), 197 (1999).
- [8] Fang-shi Xue, Xi-mao Bao, Feng Yan. J. Appl. Phys., **81** (7), 3175 (1997).
- [9] A.J. Kontkiewicz, A.M. Kontkiewicz, J. Svejka, S. Sen, G. Nowak, A.M. Hoff, P. Sakthivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachchi, J. Lagowski. Appl. Phys. Lett., **65** (11), 1436 (1994).
- [10] X. Zhao, O. Schoenfeld, S. Nomura, S. Komuso, Y. Aoyagi, T. Sugano. Mater. Sci. Eng. B, **35**, 467 (1995).
- [11] С.В. Свечников, Л.Л. Федоренко, Е.Б. Каганович. УФЖ, **39** (6), 704 (1994).

- [12] Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Е.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец. ФТП, **31** (1), 6 (1997).
- [13] E.G. Manoilo, A.A. Kudryavtsev, S.V. Svechnikov, E.B. Kaganovich, I.Z. Indutnyi. Thin Sol. Films, **349**, 298 (1999).
- [14] L. Patrone, D. Nelson, V.I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, S. Giorgio. J. Appl. Phys., **87** (8), 3829 (2000).
- [15] A.V. Sachenko, V.A. Tyagay, A.G. Kundzich. Phys. St. Sol. (b), **88**, 797 (1978).
- [16] R. Tsu, D. Bablic, L.Jr. Ioriatti. J. Appl. Phys., **82** (3), 1327 (1997).
- [17] Ю.В. Крюченко, А.В. Саченко. Тез. 2-го Российско-Украинского семинара "Нанозифика и нанозлектрофика" (Киев, 2000) с. 96.
- [18] J.F. Proot, G. Delerue, G. Alan. Appl. Phys. Lett., **61** (16), 1948 (1992).
- [19] М.С. Бреслер, И.Н. Ясневич. ФТП, **27** (5), 871 (1993).
- [20] G.G. Qin, G. Qin. Phys. St. Sol. (a), **182**, 335 (2000).
- [21] J.C. Vial, S. Billat, A. Bsiery, G. Fishman, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Madeore, I. Mihalcescu, F. Muller, R. Romestain. Physica B, **185**, 593 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Characteristics of exciton photoluminescence kinetics in low-dimensional silicon structures

A.V. Sachenko, E.B. Kaganovich, E.G. Manoilo, S.V. Svechnikov

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract The time-resolved visible photoluminescence of porous nanocrystalline silicon films obtained by laser ablation have been measured within the temperature range 90–300 K. The photoluminescence extended from 1.4 to 3.2 eV with photoluminescence relaxation time in the range 50 ns–10 μ s. A study has been made of the interrelationship between time-resolved photoluminescence characteristics (intensity, emission spectra, relaxation times, their temperature dependencies) and structural and dielectric properties (size and shapes of Si nanocrystals, oxide phase of nanocrystal coating, porosity). A photoluminescence model is proposed that describes photon absorption and emission occurring in quantum-size Si nanocrystals while coupled subsystems of charge carriers and excitons take part in the recombination. Possible excitonic Auger recombination mechanism in low dimensional silicon structures is considered.