

Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур

© М.Г. Лисаченко[¶], Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),
119899 Москва, Россия

(Получена 25 июня 2001 г. Принята к печати 11 июля 2001 г.)

Выполнено сравнительное исследование фотолюминесценции пористого кремния с различной морфологией наноструктур и пластин кристаллического кремния, на которых они были сформированы. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции мезопористого кремния зависит квадратично от интенсивности возбуждающего излучения, тогда как для нанопористого кремния наблюдается линейная зависимость от интенсивности возбуждения. Предложена модель рекомбинационных процессов в системах полупроводниковых нанокристаллов. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с выводами модели.

1. Введение

При переходе от объемного полупроводника к системе отдельных нанокристаллитов существенно меняются факторы, определяющие рекомбинационные процессы в таких объектах. Во-первых, растет роль поверхности и связанных с ней электронных состояний дефектов. Во-вторых, носители заряда оказываются локализованными в ограниченной области пространства и не имеют возможности свободно взаимодействовать друг с другом. В результате зависимость люминесценции нанокристаллических и пористых полупроводников от интенсивности накачки будет отличаться от случая объемных материалов. Так, известно, что зависимость межзонной фотолюминесценции объемных полупроводников от интенсивности возбуждения носит степенной характер с показателем степени, определяемым соотношением между концентрациями равновесных и неравновесных свободных носителей зарядов [1]. При экситонной фотолюминесценции (ФЛ) объемных полупроводников показатель степени может изменяться от 1 до 2 [1]. С другой стороны, для пористого кремния, состоящего из кремниевых нанокристаллов, обычно наблюдается линейная или сублинейная зависимость ФЛ от уровня возбуждения [2].

Варьируя условия приготовления пористого кремния, легко получать структуры с различной морфологией и заданным средним размером отдельного элемента на основе одного материала — кремния [3]. Так, если для изготовления пористого кремния использовать сильно легированный кремний ($\rho \approx 10 \text{ МОм} \cdot \text{см}$), то формируемые поры имеют сечение порядка 10 нм, а кремниевые остатки 5–10 нм. При этом квантово-размерный эффект незначителен, и носители заряда могут относительно свободно перетекать из одного кластера в другой. Подобные структуры принято называть мезопористым кремнием (mesoPS) [3]. Если выращивать пористый кремний

на слабо легированной подложке ($\rho \approx 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), характерные сечения пор и кремниевых нитевидных остатков составляют 2–3 нм. В этом случае энергия размерного квантования достигает единиц эВ, и даже небольшие по абсолютной величине флуктуации ($\sim 1 \text{ нм}$) сечений остатков приводят к локализации носителей заряда в кремниевых нанокристаллах. Обмен носителями заряда между различными нанокристаллами оказывается затрудненным. Структуры такого типа называют микропористым кремнием [3], или, учитывая размеры пор, нанопористым кремнием (nanoPS). Несмотря на огромное количество работ, посвященных исследованию nanoPS (см., например, [2–6]), mesoPS изучен гораздо менее подробно [7,8]. Кроме того, в литературе отсутствуют данные, непосредственно сравнивающие между собой ФЛ пористого кремния с различной морфологией наноструктур (mesoPS и nanoPS), а также с ФЛ подложек, на которых данный пористый кремний был сформирован. Такие данные важны для понимания изменений в рекомбинационных процессах при вариации структуры кремниевого скелета от сообщающихся между собой кремниевых нанокристаллитов (mesoPS) до практически полностью изолированных (nanoPS).

Поэтому задачей нашей работы является экспериментальное и теоретическое исследование изменения статистики рекомбинации неравновесных носителей заряда в наноструктурах mesoPS и nanoPS.

2. Модель рекомбинации

Прежде чем перейти к изложению и обсуждению экспериментальных результатов, проанализируем теоретически процессы рекомбинации в объемных полупроводниках и в системе связанных нанокристаллов. Будем предполагать, что излучательная рекомбинация осуществляется через связывание свободных носителей заряда в экситон и дальнейшую его аннигиляцию за время τ_r . Безызлучательно рекомбинировать могут только свобод-

[¶] E-mail: maxl@ofme.phys.msu.ru
Fax: +7(095)9392193

ные носители на поверхностных дефектах за время τ_{nr} . Рассмотрим такие уровни возбуждения, когда еще можно пренебречь оже-рекомбинацией. В этом приближении процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда в полупроводнике *p*-типа можно описать следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= g - Cn(p + p_0) + AN - \frac{n}{\tau_{nr}}, \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= Cn(p + p_0) - AN - \frac{N}{\tau_r}, \end{aligned} \quad (1)$$

где *n* и *p* — концентрация неравновесных электронов и дырок (при отсутствии прилипания $n = p$); p_0 — концентрация равновесных дырок; *N* — концентрация экситонов; *g* — темп генерации неравновесных носителей заряда; *C* — коэффициент, пропорциональный вероятности связывания в экситон свободных электрона и дырки; *A* — вероятность термической диссоциации экситона.

Рассмотрим стационарный случай ($\frac{\partial n}{\partial t} = 0, \frac{\partial N}{\partial t} = 0$). Поскольку в большинстве систем на основе кремния концентрация неравновесных электронов *n* определяется главным образом скоростью безызлучательной рекомбинации, в первом уравнении системы (1) членом, связанным с термической диссоциацией экситонов, можно пренебречь. Тогда из (1) получим

$$n \approx \frac{-\tau^{-1} + \sqrt{\tau^{-2} + 4Cg}}{2C}, \quad (2)$$

$$N \approx \frac{C(n^2 + np_0)}{A + \tau_r^{-1}}, \quad (3)$$

где $\tau^{-1} \equiv \tau_{nr}^{-1} + Cp_0$. В случае $Cg\tau^2 \ll 1$ выражение (2) для концентрации свободных неравновесных носителей сильно упрощается: $n \approx g\tau$, а интенсивность экситонной ФЛ с учетом (3) определяется выражением

$$I_{PL} = \frac{N}{\tau_r} \approx \frac{C\tau}{1 + A\tau_r}(p_0 + \tau g)g. \quad (4)$$

Из (4) получим, что

$$I_{PL} \propto g, \quad \text{если } n \ll p_0; \quad (5a)$$

$$I_{PL} \propto g^2, \quad \text{если } n \gg p_0. \quad (5b)$$

Система уравнений (1) справедлива, когда в системе возможно свободное перетекание зарядов. Если же движение носителей заряда ограничено небольшим объемом, то в этом случае отдельно взятый электрон не может взаимодействовать с любой дыркой в кристалле. Взаимодействие происходит только с единственным зарядом, находящимся в непосредственной близости от него. При появлении третьего заряда резко возрастает вероятность оже-процесса, и такие носители исключаются из излучательной рекомбинации. Как следствие, вероятность связывания свободных носителей в экситон оказывается пропорциональной не произведению концентраций свободных электронов и дырок, а concentra-

ции неравновесных носителей заряда [9]. Таким образом, если в системе каждая неравновесная электронно-дырочная пара изолирована в отдельном нанокристалле, то кинетические уравнения (1) необходимо заменить на

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= g - C^*n + AN - \frac{n}{\tau_{nr}}, \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= C^*n - AN - \frac{N}{\tau_r}, \end{aligned} \quad (6)$$

где C^* — вероятность связывания в экситон свободных электрона и дырки. Зависимость интенсивности ФЛ от уровня накачки в этом случае должна быть линейной.

3. Методика эксперимента

Образцы пористого кремния изготавливались путем электрохимического травления кремниевых подложек в электролите на основе плавиковой кислоты HF(48%):C₂H₅OH (1:1). MesoPS формировался на подложках с удельным сопротивлением $\rho = 0.015$ Ом·см при токе 25 мА/см² и времени травления 15 мин. Слои nanoPS выращивались на подложках с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом·см при плотности тока 40 мА/см² в течение 15 мин. Пористость образцов в mesoPS и nanoPS составила 45 и 70% соответственно. Слои mesoPS и nanoPS имели толщины ~ 15 мкм.

Данные о структурных свойствах (характерных размерах и форме наноструктур) образцов определялись по спектрам комбинационного (рамановского) рассеяния света с использованием излучения He-Ne-лазера (длина волны 632.8 нм, мощность 20 мВт).

Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением квазинепрерывного лазера на парах меди (длина волны 511 нм, длительность импульса 20 нс, частота следования импульсов 12 кГц) или He-Ne-лазера (длина волны 632.8 нм, максимальная мощность 40 мВт). Интенсивность возбуждения варьировалась от 10 мВт/см² до 20 Вт/см². Регистрировалась ФЛ InGaAs-фотодиодом с использованием схемы синхронного детектирования. Для этого лазерное излучение модулировалось прерывателем с частотой 400 Гц. Кроме того, с использованием быстрого InGaAs-фотодиода (временное разрешение ~ 100 нс) контролировались времена жизни ФЛ. Спектры ФЛ корректировались с учетом спектральной чувствительности установки. Дополнительно анализировались концентрации дефектов в исследуемых образцах, для чего использовался стандартный ЭПР спектрометр с рабочей частотой 9.4 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс. Измерения проводились в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Торр) при комнатной температуре.

4. Экспериментальные результаты

Спектры комбинационного рассеяния света для используемых образцов показаны на рис. 1. Анализ спектров, согласно модели ограничения фононов в кремни-

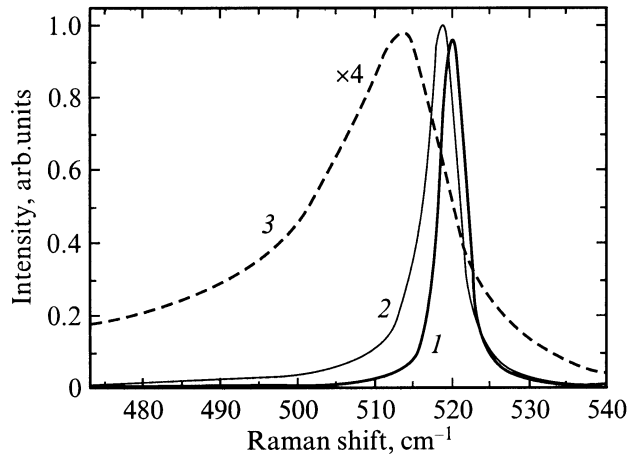


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллического (1), мезопористого (2) и нанопористого (3) кремния.

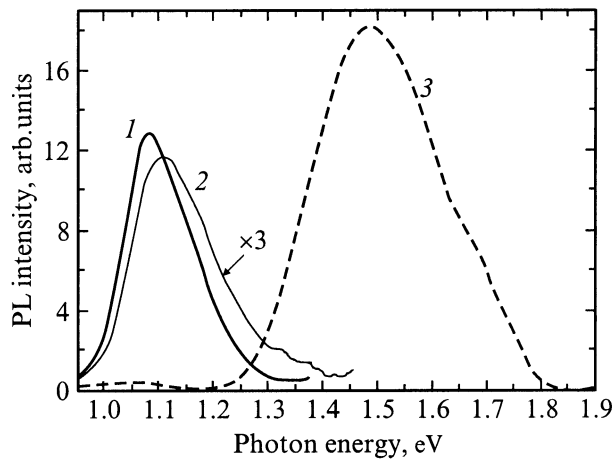


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллического (1), мезопористого (2) и нанопористого (3) кремния.

евых нанокристаллах [10], показывает, что в структуре mesoPS присутствуют нанокристаллиты нитевидной формы с сечением около 7–10 нм. Для nanoPS наилучшим является приближение нанокристаллитов сферической формы с диаметром 2–4 нм.

Характерные спектры ФЛ кристаллического Si, mesoPS и nanoPS при возбуждении излучением лазера на парах меди представлены на рис. 2. Спектр ФЛ кристаллического Si имеет максимум при значении энергии квантов $h\nu_{\max} = 1.07$ эВ, что хорошо согласуется с известными литературными данными по его межзонной люминесценции [11]. Для mesoPS $h\nu_{\max}$ сдвинуто в область больших энергий на величину 0.04 эВ. Для nanoPS "голубой" сдвиг $h\nu_{\max}$ составляет ~ 0.4 эВ.

Зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности лазерного возбуждения для mesoPS и Si-подложки приведены на рис. 3. В mesoPS наблюдается квадратичная зависимость интенсивности ФЛ при изменении интенсивности возбуждающего излучения от 1 до 10 Вт/см²,

в то время как интенсивность ФЛ кристаллической Si-подложки растет линейно (рис. 3). Отметим, что интенсивность ФЛ mesoPS была в несколько раз меньше, чем у его кристаллической подложки.

В отличие от mesoPS при увеличении интенсивности возбуждения интенсивность ФЛ nanoPS растет линейно (рис. 4). При этом кристаллический Si, на котором был выращен nanoPS, имеет квадратичную зависимость от уровня возбуждения (рис. 4). При малых интенсивностях возбуждения интенсивность ФЛ nanoPS в несколько раз больше, чем у его кристаллической подложки. Отметим, что поведение интенсивности ФЛ кристаллического Si и nanoPS не зависело от типа источника возбуждения. Ввиду недостаточной мощности He–Ne-лазера, все измерения для mesoPS проводились с использованием только лазера на парах меди.

Измерения времен жизни ФЛ показали, что mesoPS и его кристаллическая подложка характеризуются време-

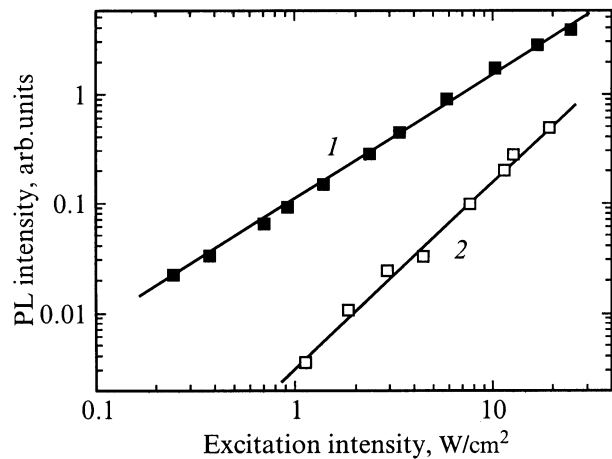


Рис. 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции кристаллического Si ($\rho = 0.015$ Ом · см) (1) и мезопористого кремния (2) от интенсивности лазерного возбуждения.

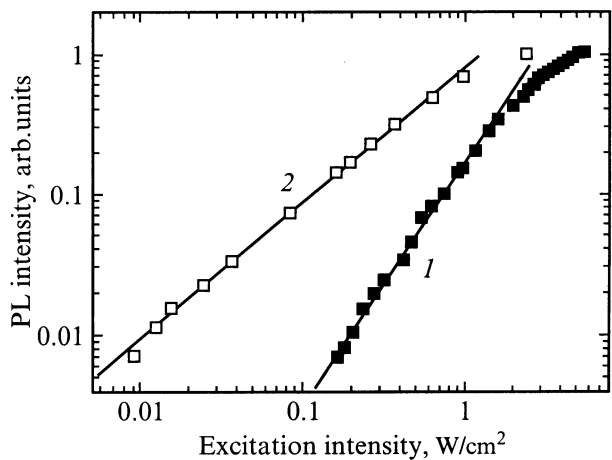


Рис. 4. Зависимость интенсивности фотолюминесценции кристаллического Si ($\rho = 10$ Ом · см) (1) и нанопористого кремния (2) от интенсивности лазерного возбуждения.

нами, меньшими чем 10^{-7} с. Времена жизни ФЛ nanoPS в зависимости от длины волны излучения изменяются от единиц до нескольких десятков микросекунд и в максимуме спектра составляют 10^{-5} с. Время жизни ФЛ в исследованных образцах слабо легированного кристаллического Si составляло $2 \cdot 10^{-5}$ с.

5. Обсуждение результатов

Сдвиг максимума спектра ФЛ nanoPS на 0,4 эВ в область больших энергий и весьма малый (0,04 эВ) сдвиг у mesoPS относительно положения пика ФЛ кристаллического кремния (рис. 2) хорошо объясняются в рамках модели квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллах [3]. Исходя из данных комбинационного рассеяния света (см. рис. 1) о средних размерах и форме нанокристаллов и используя результаты работы [12], получаем следующие изменения ширины запрещенной зоны: 0,4–1,0 эВ для nanoPS и 0,04–0,05 эВ для mesoPS.

Эффективность ФЛ mesoPS заметно меньше, чем у его кристаллической подложки (рис. 2). Данный факт может быть объяснен большим темпом безызлучательной рекомбинации в mesoPS, что обусловлено дефектами на его развитой поверхности ($\sim 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [13]) и относительно свободным доступом свободных носителей к этим дефектам. Последнее связано с морфологией mesoPS. NanoPS имеет еще большую внутреннюю поверхность ($\sim 600 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [13]), но благодаря локализации носителей заряда в кремниевых нанокристаллах доступ к дефектам ограничен, что ведет к уменьшению вероятности безызлучательной рекомбинации и росту интенсивности ФЛ nanoPS по сравнению с его кристаллической подложкой (см. рис. 2). Дополнительным фактором, увеличивающим интенсивность ФЛ в nanoPS, может также являться рост вероятности излучательных переходов в кремниевых нанокристаллах малого диаметра [2,3].

Перейдем к обсуждению данных по зависимости интенсивности ФЛ исследуемых образцов от уровня возбуждения. Кристаллический Si с удельным сопротивлением $\rho = 0,015 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ($p_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) имеет линейную зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности накачки (рис. 3). Такая зависимость объясняется, исходя из изложенной выше модели (см. уравнения (1)). Действительно, линейная зависимость ФЛ соответствует условию $n = g\tau \ll p_0$ (см. формулу (5а)), которое, с учетом коротких времен жизни ФЛ и использованных интенсивностей возбуждения, заведомо выполняется.

В mesoPS наблюдается квадратичная зависимость интенсивности ФЛ от уровня возбуждения (рис. 3). В рамках предложенной модели рекомбинации в системе связанных нанокристаллов это соответствует условию $n = g\tau \gg p_0$ (см. (5б)), которое может быть выполнено при больших временах жизни (10^{-2} с) или при сильном уменьшении концентрации равновесных дырок. В соответствии с нашими измерениями времен жизни

ФЛ справедливо второе объяснение, предполагающее уменьшение p_0 в mesoPS по крайней мере на 4 порядка. Причиной уменьшения p_0 , по-видимому, является захват большей части равновесных дырок на оборванных связи кремния. Как известно, на начальной стадии окисления, когда хороший окисел еще не успел сформироваться, на поверхности кремния появляется большое число дефектов — оборванных связей кремния [14].

Сигнал от оборванных связей хорошо виден в спектрах ЭПР nanoPS [15,16]. Наши измерения показывают, что в mesoPS в пределах чувствительности ЭПР спектрометра оборванные связи не видны. Согласно проведенным оценкам, их концентрация составляет меньше чем 10^{15} см^{-3} , что в пересчете на единицу внутренней поверхности mesoPS составляет менее 10^9 см^{-2} . Столь низкая плотность оборванных связей плохо согласуется с малой эффективностью ФЛ в mesoPS. По-видимому, безызлучательная рекомбинация в mesoPS реализуется через непарамагнитные дефекты. Такие центры могут возникать при захвате дырки нейтральной оборванной связью кремния на поверхности нанокристаллов. В результате такого захвата уменьшается концентрация равновесных дырок, что согласуется с наблюдаемой квадратичной зависимостью интенсивности ФЛ в mesoPS от уровня возбуждения.

Как видно из рис. 4, для кристаллического Si с удельным сопротивлением $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ($p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) наблюдается квадратичная зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения в интервале от 0,1 до $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Данный диапазон возбуждений с учетом коэффициента поглощения соответствует темпу генерации $g = 2,5 \cdot 10^{20} - 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$. При больших интенсивностях наблюдается тенденция к насыщению, причиной которого может быть нагрев образца или ожерекомбинация. В рамках модели рекомбинации, описываемой уравнениями (1), квадратичная зависимость интенсивности ФЛ от накачки соответствует условию $n \gg p_0$, откуда можно оценить среднее время жизни неравновесных носителей. Используя наименьшее значение g , получаем $\tau > 10^{-5}$ с. Наши измерения дают значение $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с, что хорошо согласуется с выводами модели.

Интенсивность ФЛ nanoPS линейно растет с ростом уровня возбуждения (рис. 4). Поскольку условие $n \ll p_0$ не выполняется при характерных для nanoPS временах ФЛ $\sim 10^{-5}$ с, единственным объяснением линейности является локализация фотовозбужденных пар носителей заряда в изолированных друг от друга нанокластерах. Рекомбинация таких носителей заряда описывается системой уравнений (6).

6. Заключение

В работе на основе сравнительного исследования ФЛ в пленках mesoPS и nanoPS, а также в образцах кристаллического Si, на которых они были сформированы,

выявлены особенности рекомбинации носителей заряда в наноструктурах различной морфологии. Так, квадратичная зависимость ФЛ mesoPS свидетельствует о захвате значительной части равновесных носителей заряда на поверхностные оборванные связи. При этом неравновесные заряды могут свободно перемещаться по структуре. Линейная зависимость ФЛ nanoPS может быть объяснена локализацией фотовозбужденных пар носителей заряда в изолированных друг от друга нанокластерах. Таким образом, на основе зависимости интенсивности межзонной ФЛ от интенсивности возбуждения можно судить как о степени локализации носителей заряда, так и о состоянии поверхности в кремниевых наноструктурах.

Данная работа финансировалась по программе Министерства промышленности и науки РФ "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. Phys. Rev. B, **45**, 8989 (1992).
- [2] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. St. Sol. (b), **215**, 871 (1999).
- [3] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [4] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [5] W. Theis. Surf. Sci. Rep., **29**, 91 (1997).
- [6] L. Pavesi. La Rivista dei Nuovo Chimento, **20**, 1 (1997).
- [7] L. Tsybeskov, K.L. Moore, D.G. Hall, P.M. Fauchet. Phys. Rev. B, **54**, R8361. (1996).
- [8] G. Mauckner, J. Hamann, W. Rebitzer, T. Baier, K. Thonke, R. Sauer. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **358**, 489 (1995).
- [9] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. УФН, **168**, 577 (1998).
- [10] I.H. Cambell, P.M. Fauchet. Sol. St. Commun, **58**, 739 (1986).
- [11] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [12] Y.M. Niquet, C. Delerue, A. Allan, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **62**, 5109 (2000).
- [13] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino. Appl. Surf. Sci., **41/42**, 604 (1989).
- [14] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные процессы в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (М., Наука, 1979).
- [15] Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. Phys. of Low-Dim. Structur, **12**, 127 (1996).
- [16] H.J. Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka. Phys. Rev. B, **47**, 10 899 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

Peculiarities of recombination of nonequilibrium charge carriers in porous silicon with different morphology of nanostructures

M.G. Lisachenko, E.A. Konstantinova,
V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov

Faculty of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract A comparative study of photoluminescence of a porous silicon with different morphology of nanostructures and silicon monocrystalline wafers, which were used as substrates, has been performed. It is established that the intensity of photoluminescence of a mesoporous silicon depends on excitation intensity according to the square law dependence, while the intensity of photoluminescence of a nanoporous silicon is linear function of excitation. A model of recombination processes in systems of semiconductor nanocrystals is proposed. The experimental results obtained are in good agreement with the model predictions.