

Переходный фототок и фотолюминесценция в пористом кремнии

© Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова[¶], Ю.П. Пирятинский, Н.Н. Смирнова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 марта 2003 г. Принята к печати 25 марта 2003 г.)

Проведено исследование переходного фототока с использованием время-пролетной методики в образцах пористого кремния, подвергнутых длительному хранению на воздухе, в интервале температур 300–350 К и напряженности электрического поля 10^4 – 10^5 В/см. На тех же образцах была исследована фотолюминесценция при использовании техники спектроскопии с временным разрешением при $T = 300$ К. На основании сопоставления полученных данных сделан вывод о существенной роли локализованных состояний в обоих процессах при характерных временах этих процессов в микросекундном диапазоне.

Пористый кремний (ПК), обладая рядом уникальных свойств, в течение ряда лет является объектом пристального внимания в связи с возможностью использования его в оптоэлектронике. С одной стороны, многие физические свойства этого материала определяются квантово-размерным эффектом [1–3], а с другой стороны, вследствие разброса по размерам как нанокристаллитов, так и расстояний между ними, он является неупорядоченной структурой [2–5]. До настоящего времени в понимании люминесцентных и транспортных свойств ПК нет полной ясности.

В данной работе с целью изучения роли локализованных состояний проведено исследование фотолюминесценции и переходного фототока на одних и тех же образцах ПК.

Слои ПК изготавливались из кремния p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 2$ Ом·см электрохимическим способом в электролите, содержащем плавиковую кислоту и изопропиловый спирт в соотношении 1:1, при плотности тока 8 мА/см². Толщина слоя ПК составляла $L = 3.5$ мкм. Образцы были подвергнуты длительному хранению на воздухе (более 1 месяца). Поскольку поверхность ПК после изготовления слоев очень быстро окисляется [6], в данной работе исследования проводились на окисленном ПК. Образцы для измерений имели структуру типа „сэндвич“. При исследовании переходного фототока кристаллический кремний использовался в качестве одного электрода. Другим электродом служила полупрозрачная пленка алюминия, напыленная на ПК в вакууме. Сопротивление образцов составляло 10^9 – 10^{10} Ом при площади верхнего электрода $3 \cdot 10^{-2}$ см².

Исследование переходного фототока проводилось методом измерения времени пролета в режиме сильной инжекции [7,8] в интервале температур $T = 300$ – 350 К при напряженности электрического поля $F = 10^4$ – 10^5 В/см.

Для исследования фотолюминесценции использовалась техника спектроскопии с временным разрешением.

Время задержки регистрации (t_d) относительно максимума импульса возбуждения изменялось в микросекундном диапазоне (0–45 мкс).

Стационарные и разрешенные во времени спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с помощью монохроматора МДР-12 с фотоэлектрической приставкой и записью на компьютер. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением азотного лазера с длиной волны 337.1 нм при длительности импульса 10 нс, частоте повторения импульсов 100 Гц и мощности излучения в импульсе 5 кВт. Для регистрации разрешенных во времени спектров ФЛ использовалась стробоскопическая система с „временным окном“ 0.1 нс.

На рис. 1 приведены полученные экспериментально при $T = 300$ К стационарный спектр излучения ФЛ (кривая 1) и разрешенные во времени спектры (кривые 2–11). Стационарный спектр представлял собой полосу с максимумом при длине волны $\lambda \approx 670$ нм. Как видно из рисунка, с ростом времени задержки t_d от 0 до 45 мкс максимум разрешенных во времени спектров ФЛ сдвигался в длинноволновую область, располагаясь в интервале 650–700 нм.

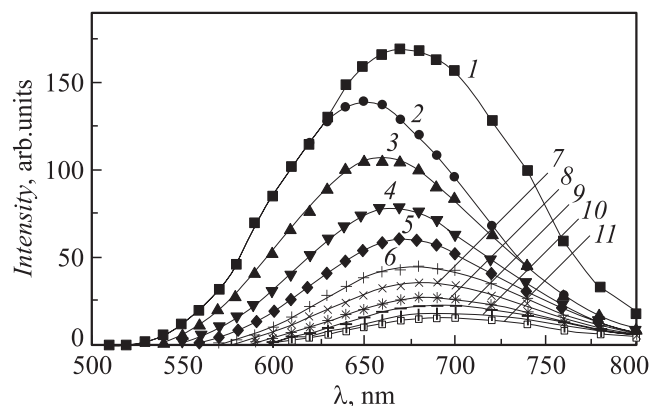


Рис. 1. Стационарный (1) и разрешенные во времени спектры фотолюминесценции (2–11) при $T = 300$ К в слое пористого кремния толщиной $L = 3.5$ мкм при различных временах задержки момента регистрации относительно максимума лазерного импульса t_d , мкс: 2 — 0, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 20, 7 — 25, 8 — 30, 9 — 35, 10 — 40, 11 — 45.

[¶] E-mail: kazakova@mail.ioffe.ru
Fax: (812)2471017

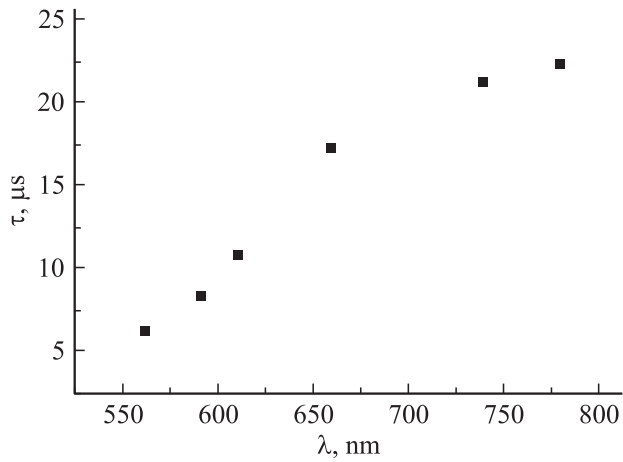


Рис. 2. Зависимость характерного времени спада фотолюминесценции пористого кремния от длины волны излучения. $T = 300 \text{ K}$. $L = 3.5 \text{ мкм}$.

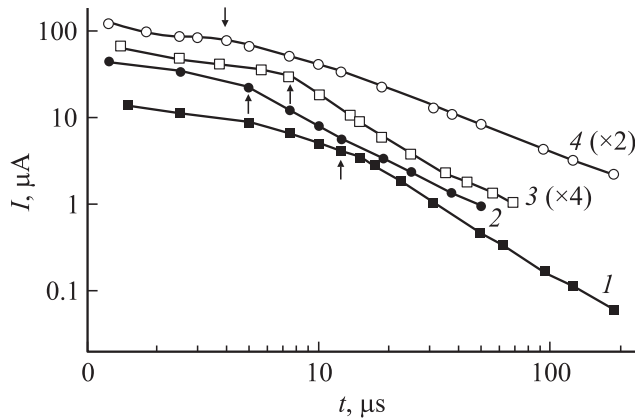


Рис. 3. Зависимость электронного (1, 2) и дырочного (3, 4) фототока от времени в слое пористого кремния толщиной $L = 3.5 \text{ мкм}$ при разных значениях приложенного к образцу напряжения U , В: 1, 3 — 5; 2, 4 — 10. $T = 300 \text{ K}$. 1, 2 — значения тока приведены с обратным знаком. Значения тока для кривых 3 и 4 умножены на 4 и 2 соответственно.

Анализ полученных данных показал, что экспериментально наблюдаемый спад интенсивности ФЛ во времени t может быть описан набором экспонент $[\exp(-t/\tau)]$, где τ — характерное время спада ФЛ. Величина τ возрастала на каждом последующем временном интервале, в котором проводилась аппроксимация. На рис. 2 приведены значения τ в зависимости от длины волны излучения, соответствующие спаду интенсивности ФЛ в e раз. Из рисунка видно, что при увеличении λ от 560 до 780 нм значение τ возрастало от 6 до 22 мкс.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [1–4, 9, 10]. В этих работах было показано, что время-разрешенные спектры ФЛ, экспериментально наблюдаемые в окисленном ПК при t_d в микросекундном диапазоне, могут

быть объяснены не только квантово-размерным эффектом в системе нанокристаллов разных размеров [1–3, 9], но и влиянием локализованных состояний в запрещенной зоне ПК [2–4, 10]. Эта точка зрения подтверждается результатами, полученными нами при исследовании переходного фототока в тех же слоях ПК, в которых была измерена фотолюминесценция.

Переходный фототок, наблюдаемый при дрейфе электронов и дырок, представлял собой непрерывный бесструктурный спад тока во времени $I(t)$. Время пролета носителей заряда через образец определялось из кривых $I(t)$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 3). На рисунке время пролета (t_T) показано стрелками. Следует отметить, что значение t_T в ходе эксперимента, как и характерное время спада ФЛ τ , находилось в микросекундном диапазоне. В результате исследований также было установлено, что величина фототока возрастала с напряжением по закону, близкому к квадратичному, и не зависела от интенсивности инжектирующего излучения. Такое поведение фототока соответствует режиму протекания в образце тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) в условиях дисперсионного переноса [11]. При этом режиме измерения величину дрейфовой подвижности носителей заряда (μ) можно определить двумя способами: из времени пролета и из величины фототока [8, 11]. В первом случае значение μ вычислялось по формуле

$$\mu = \frac{0.8L^2}{t_T U}, \quad (1)$$

где U — приложенное к образцу напряжение, L — толщина слоя ПК. Величина дрейфовой подвижности электронов (μ_e) и дырок (μ_h), полученная таким образом, составила $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно при $T = 300 \text{ K}$ и $F = 1 \cdot 10^4 \text{ В/см}$. Во втором случае для определения подвижности использовалось выражение для плотности начального фототока в условиях ТОПЗ

$$j_0 [\text{А/см}^2] = I_0/S = \mu \epsilon U^2 / 2.25 \cdot 10^{13} L^3, \quad (2)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость. Ранее в работе [12] для пористого кремния была получена величина $\epsilon \approx 5$. При использовании этой величины в формуле (2) были определены значения подвижности электронов ($\mu_e \approx 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и дырок ($\mu_h \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), которые оказались близкими к значениям, вычисленным из времени пролета по формуле (1).

Исследования показали, что значение дрейфовой подвижности носителей слабо зависело от напряженности электрического поля ($\mu \propto F^{0.2}$) и экспоненциально возрастало при увеличении температуры по закону $\mu = A \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации, приблизительно одинаковой для μ_e и μ_h : $E_a = (0.35 \pm 0.05) \text{ эВ}$. При этом величина предэкспоненциального множителя составила $A \approx 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Установленные низкие значения дрейфовой подвижности и активационный характер ее температурной зависимости, а также довольно большая величина предэкспоненциального множителя свидетельствуют о механизме переноса, контролируемом захватом на локализованные состояния. Такой перенос обычно наблюдается в полупроводниках с неупорядоченной структурой [13]. Кроме того, отметим, что экспериментально установленное поведение кривых переходного фототока и дрейфовой подвижности характерно для дисперсионного переноса, который имеет место при наличии распределенных по энергии в запрещенной зоне локализованных состояний $n(E)$ [13,14].

В работе [15] подобное поведение $I(t)$ и μ , обнаруженное в слоях ПК, приготовленного из кремния n -типа проводимости, было объяснено при использовании экспоненциальной функции распределения $n(E)$ вблизи краев разрешенных зон: $n(E) \propto \exp(-E/E_0)$, где $E_0 = 0.03$ эВ. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существовании „хвостов“ плотности локализованных состояний в запрещенной зоне ПК.

Использование представлений о захвате носителей заряда на локализованные состояния и о постепенном заглублении пакета носителей в „хвостах“ разрешенных зон позволяет объяснить особенности не только переходного фототока, но и фотолюминесценции окисленного ПК. Действительно, в результате заглубления пакета захваченных на локализованные состояния носителей заряда с течением времени будет происходить постепенное уменьшение энергии квантов излучения ФЛ и, следовательно, разрешенные во времени спектры будут сдвигаться в длинноволновую область. При этом характерное время спада ФЛ соответственно возрастает. Подобная модель излучательной рекомбинации, предполагающая наличие захвата носителей заряда на распределенные по энергии локализованные состояния, применялась ранее для объяснения аналогичных данных по ФЛ, полученных в аморфном кремнии [16], и была предложена для ПК в работах [2–4,10].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в экспериментально наблюдаемые время-разрешенные спектры ФЛ ПК в микросекундном диапазоне времен t_d вносят свой вклад как излучательные переходы между локализованными состояниями в хвостах разрешенных зон, так и переходы зона–зона, энергетический зазор между которыми обусловлен квантово-размерным эффектом в нанокристаллитах с достаточно большими размерами. Возникновение локализованных состояний может быть обусловлено рядом причин, в том числе неупорядоченностью структуры [2,13] и наличием связей Si = O на поверхности ПК [3–6].

В результате проведенного в работе сопоставления экспериментальных данных, полученных при исследовании переходного фототока и ФЛ в окисленном ПК, можно сделать вывод о существенной роли локализованных состояний в обоих процессах при характерных временах

этих процессов, находящихся в микросекундном диапазоне.

Анализ полученных данных показал, что поведение основных характеристик переходного фототока и разрешенных во времени спектров ФЛ в окисленном пористом кремнии аналогично наблюдаемому в аморфных материалах. Этот факт позволяет использовать для интерпретации экспериментальных данных представления, развитые применительно к полупроводникам с неупорядоченной структурой.

Авторы выражают благодарность А.Б. Певцову и А.В. Чернышову за ценные замечания при обсуждении работы.

Работа выполнена в рамках программы Министерства промышленности, науки и технологий.

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] М.С. Бреслер, И.Н. Яссневич. *ФТП*, **27**, 871 (1993).
- [3] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Reports*, **38**, 1 (2000).
- [4] S. Komuro, T. Kato, T. Morikawa. *J. Appl. Phys.*, **80**, 1749 (1996).
- [5] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **35**, 609 (2001).
- [6] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 197 (1999).
- [7] W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 197 (1969).
- [8] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973). [Пер. с англ.: M.A. Lampert, P. Mark. *Current Injection in Solids* (N.Y.–London, Academic Press, 1970)].
- [9] Y.H. Xie, W.L. Wilson, F.M. Ross et al. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2403 (1992).
- [10] L.R. Tessler, F. Alvarez, O. Teschke. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2381 (1993).
- [11] M. Silver, E. Snow, D. Wesson, K. Okamoto. *J. Non-Cryst. Sol.*, **66**, 237 (1984).
- [12] Л.П. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев. *ФТП*, **31**, 609 (1997).
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М. Мир, 1982).
- [14] A.I. Rudenko, V.I. Arkhipov. *Phil. Mag. B*, **45**, 189 (1982).
- [15] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **36**, 355 (2002).
- [16] C. Tsang, R.A. Street. *Phys. Rev. B*, **19**, 3027 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

Transient photocurrent and photoluminescence in porous silicon

*N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, Yu.P. Piryatinski,
N.N. Smirnova*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Transient photocurrent was investigated by the time-of-flight technique in samples of porous silicon exposed to ambient air for a long time at temperatures 300–350 K and the electric field voltage 10^4 – 10^5 V/cm. Time resolved luminescence of the same samples was investigated at 300 K. From the comparison of the data obtained the conclusion was made about significant role of localized states in both of the processes with characteristic times within the microsecond interval.