

Влияние неоднородности структуры на люминесцентные свойства кремниевых нанокристаллитов

И. В. Блонский, М. С. Бродин, А. Ю. Вахнин, А. Я. Жугаевич,
В. Н. Кадан, А. К. Кадащук

Институт физики НАН Украины, пр. Науки 46, г. Киев, 03650, Украина
E-mail: blon@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 10 января 2002 г.

Исследованы особенности фотолюминесценции различных форм наноструктурированного кремния, а также проявления термо- и туннельной люминесценции, обусловленные разделением неравновесных носителей заряда между фотовозбужденным кремниевым ядром и его периферийными оболочками SiO_x и SiO_2 . Предложена модель «двухтактного зарядового поршня», действующего последовательно на электронную и дырочную компоненты посредством оже-процесса, который происходит в условиях ограниченного объема и обеспечивает пространственное разделение носителей заряда.

Досліджено особливості фотолюмінесценції різних форм наноструктурованого кремнію, а також прояви термо- і тунельної люмінесценції, які обумовлені розділенням нерівноважних носіїв заряду між фотозбудженим кремнієвим ядром та його периферійними оболонками SiO_x та SiO_2 . Запропоновано модель «двотактного зарядового поршня», дія якого спрямована послідовно на електронну та діркову компоненти внаслідок оже-процесу, що відбувається в умовах обмеженого об'єму і забезпечує просторове розділення носіїв заряду.

PACS: 78.55.-m, 73.63.-b

1. Введение

Неразгаданной загадкой пористого кремния (por-Si) является природа его яркого свечения в видимой области спектра, которое наблюдается при комнатной температуре и различных способах возбуждения. В многочисленных работах, посвященных данному явлению, проанализирован целый ряд факторов, каждый из которых (или в комбинации с другими) способен объяснить лишь отдельные свойства этого свечения. К основным факторам, ответственным за формирование каналов люминесцентного излучения, относят проявление квантово-размерного эффекта в кремниевых проволоках нанометровых размеров и люминесценцию продуктов травления на их поверхности. Преимущества и недостатки этих двух подходов детально обсуждаются не только в оригинальных работах, но и в монографиях, напри-

мер в [1,2]. Объяснить с единых позиций весь комплекс наблюдаемых свойств излучения por-Si, а также форм наноструктурированного кремния, полученных разными методами (усиленное окисление por-Si, имплантация слоев SiO_2 ионами Si^+ с последующим их высокотемпературным отжигом, термическое расслоение пленок нестехиометрического состава SiO_x на кремниевые наночастицы и SiO_2), на сегодняшний день не удастся. Наш подход к решению этой проблемы заключается в учете влияния на формирование люминесцентных свойств пористого кремния структурной неоднородности кремниевых наночастиц.

Для большинства образцов наноструктурированного кремния можно выделить три уровня их структурной неоднородности. Первый уровень определяет неоднородность по толщине. Как видно на рис. 1,а, даже в простейшем случае такие

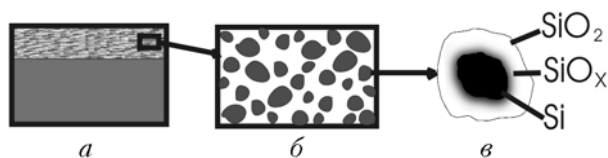


Рис. 1. Иллюстрация разных уровней структурной неоднородности пористого кремния: неоднородность по толщине (а); дисперсия по размеру (б); многослойная структура отдельного нанокристаллита (в).

образцы необходимо рассматривать как двухслойные среды. Очевидно, что фундаментальные свойства материала подложки и нанесенного на нее слоя существенно отличаются. Типичный пример такого рода объектов — слои por-Si , находящиеся в естественном контакте с монокристаллическим кремнием. В работе [3], в частности, было показано, что тепловые свойства слоев por-Si зависят от меры их пористости ρ , например при $\rho \cong 70\%$ коэффициент температуропроводности слоев por-Si уменьшается до величины, равной значению соответствующего параметра для SiO_2 . Это означает, что тепловой режим, в условиях которого излучают слои por-Si , зависит от ρ . Разница в степени нагрева слоев por-Si может повлиять, например, на степень термической активации ловушечных состояний, ответственных за свойства рекомбинационного излучения.

Второй уровень структурной неоднородности определяется дисперсией размеров кремниевых наночастиц (рис. 1, б), зависящей от технологических условий. Вследствие зависимости ширины запрещенной зоны наночастицы ΔE_g от ее среднего размера L ($\Delta E_g \propto L^{-2}$) для ансамбля наночастиц характерно неоднородное уширение электронных состояний, величина которого, таким образом, зависит от условий получения образца и проявляется в спектральном составе излучения, его поляризации и кинетике затухания [1, 2, 4–6].

И, наконец, третий уровень структурной неоднородности определяет неоднородность отдельной кремниевой наночастицы. Как видно на рис. 1, в, каждый нанокристаллит следует рассматривать как трехслойную структуру с кремниевым ядром, переходным и градиентным по x слоем SiO_x ($x < 2$) и внешней оболочкой SiO_2 . Параметры каждого из этих трех слоев могут изменяться в широких пределах и также зависеть от технологии приготовления образцов. Усредненная по ансамблю наночастиц энергетическая диаграмма кремниевый нанокристаллит с учетом квантово-размерного эффекта, дисперсии размеров наночастиц, варьирования слоя SiO_x и многочисленных дефектных состояний в слоях SiO_x

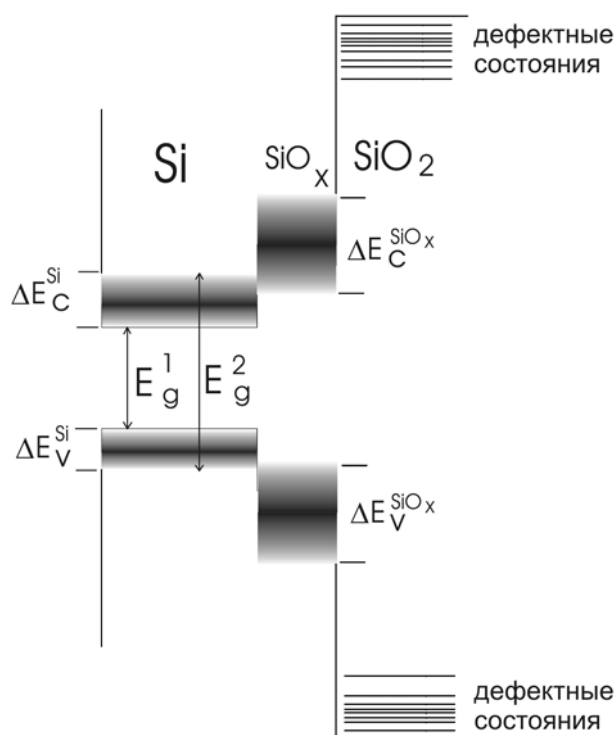


Рис. 2. Схематическая диаграмма энергетических состояний кремниевый нанокристалла.

и SiO_2 схематически изображена на рис. 2. С третьим уровнем неоднородности непосредственно связана проблема определения структурных составляющих многокомпонентной среды, ответственных за поглощение света и люминесценцию. Ведь очень часто поглощение света происходит в одной из компонент, а излучение — в другой. В таком случае дополнительно возникает проблема адекватного описания механизма транспорта носителей заряда из области фотовозбуждения в область вторичного излучения. Важным при этом представляется поиск признаков пространственного разделения носителей заряда, принимающих участие в излучательной рекомбинации в многокомпонентной среде. В настоящей работе эта задача решается на основании сопоставления свойств фото-, термо- и туннельной составляющих люминесценции наноструктурированного кремния. Также предложена модель, позволяющая с единых позиций объяснить весь набор полученных данных.

2. Методика эксперимента

Базовыми объектами для исследования являлись образцы сильно окисленного por-Si и наночастицы кремния в SiO_2 , полученные методом ионной имплантации. Образцы por-Si приготовлены по традиционной технологии электрохи-

мического травления [1] кремниевых пластин p -типа проводимости с удельным сопротивлением около 10 Ом/см и кристаллографической ориентацией (111) при плотностях тока анодирования 5–80 мА/см² и временах травления от 15 до 90 мин. Второй тип образцов получали имплантацией слоев SiO₂, толщиной порядка 500 нм, ионами Si⁺ при дозе облучения, равной 6·10¹⁶ см⁻², с последующим отжигом на протяжении 30 мин в атмосфере азота при $T_{\text{анн}} = 1150^\circ\text{C}$ [6].

Фотолюминесценцию (ФЛ) возбуждали излучением ртутной лампы или импульсного азотного лазера с длиной волны 337 нм. Регистрацию люминесцентного излучения осуществляли с помощью дифракционного спектрометра с ПЗС-линейкой в качестве датчика. Точность управления и стабилизации температуры была не хуже 1 К.

Термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) и туннельную люминесценцию (ТЛ) измеряли в температурном интервале 4,2–300 К на автоматизированной установке для исследования термоактивационной спектроскопии. Сигнал ТЛ и ТСЛ регистрировался охлаждаемым фотоумножителем, работающим в режиме счета фотонов. Образец помещали в регулируемый по температуре оптический гелиевый криостат и после охлаждения облучали светом ртутной лампы высокого давления в течение 10–60 с при стационарной температуре, которую в диапазоне 5–250 К стабилизировали с точностью 0,1 К. Кинетику ТЛ измеряли непосредственно после прекращения возбуждения при задержке от 1 до 1000 с и времени накопления сигнала 1 с. Методика измерения ТЛ аналогична описанной ранее [7], а ее детали можно найти в работе [8]. Измерение ТСЛ начинали через 7–15 мин после возбуждения, когда интенсивность ТЛ уменьшалась до уровня темного (фоновое) сигнала. Измерения ТСЛ производили в двух различных режимах: линейного нагрева при постоянной скорости нагревания образца 0,15 К/с и фракционного термовысвечивания (ФТВ). Фракционный режим нагрева представляет собой суперпозицию медленного линейного нагрева образца и относительно небольших по амплитуде (до 10 К) осцилляций температуры. Режим ФТВ, являющийся модификацией метода начального участка, позволяет определить энергию активации высвобождения носителя заряда с большей точностью и, таким образом, обладает большей разрешающей способностью, чем режим линейного нагрева. В этом заключается главное преимущество применения режима ФТВ, так как обычные методы обработки кривых ТСЛ весьма неточные или вообще неприменимы в случае не-

прерывного и квазинепрерывного распределения ловушек по энергии, а также когда имеется дискретный набор ловушек с очень близкими энергиями активации. Детали метода ФТВ и обработки данных описаны в работах [9,10]. Основное отличие нашей реализации метода ФТВ [9] от ранее предложенной [10] состоит в расширении температурного интервала измерений от температуры жидкого азота до 4,2 К, что позволяет исследовать мелкие ловушки носителей заряда.

Эффективная средняя энергия активации E_a определяется в каждом цикле осцилляции температуры выражением

$$E_a = -\frac{d \ln I_{TSL}(T)}{d(1/k_B T)}, \quad (1)$$

где $I_{TSL}(T)$ — интенсивность ТСЛ, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. В соответствии с методикой, разработанной в [10], функция распределения заполненных ловушек $h(E)$ может быть вычислена с точностью до нормировочного множителя как

$$h(E) \propto \frac{I_{TSL}(E)}{dE_a/dT}, \quad (2)$$

где $I_{TSL}(E)$ — интенсивность ТСЛ после преобразования шкалы температур в шкалу энергий с помощью экспериментально полученной зависимости $E_a(T)$.

Сигналы ТСЛ и ТЛ, как правило, довольно слабые, что исключает использование монохроматора для исследования их спектрального состава. Поэтому спектральное распределение излучения оценивали с помощью набора светофильтров, помещаемых между окном криостата и фотоумножителем.

3. Экспериментальные результаты

Фотолюминесценция

Рассмотрим свойства фото-, термо- и туннельной люминесценции наноструктурированного кремния, которые могут быть объяснены с позиции излучательной рекомбинации пространственно разделенных носителей заряда. Некоторые результаты, в частности температурная и люксинтенсивностная зависимости ФЛ, были представлены ранее в работе [11]. Поскольку исследованию ФЛ por-Si посвящено множество работ и обзоров (см., например, [1]), обратим внимание только на те свойства ФЛ, которые являются общими для образцов наноструктурированного кремния, полученных при разных технологических условиях. Речь пойдет о комплексе свойств

основной красно-оранжевой полосы излучения с максимумом около 680 нм для оксидированного por-Si и 740 нм для наночастиц кремния, полученных методом ионной имплантации. Отметим три особенности ФЛ наноструктурированного кремния.

1. Немонотонная температурная зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции I_{PL} красно-оранжевой полосы и зависимость точки инверсии знака dI_{PL}/dT от плотности возбуждения. Как видно на рис. 3, с повышением температуры вначале наблюдается рост интегральной интенсивности, который при более высоких температурах сменяется типичным аррениусовским тушением. С повышением плотности возбуждения точка инверсии знака dI_{PL} смещается в сторону более высоких температур.

2. Нелинейность люкс-интенсивностной зависимости этой же полосы, особенно выраженная при плотности возбуждения P выше 2 кВт/см^2 (см. рис. 4).

3. Долговременная деградация ФЛ («эффект усталости») с выходом на стационарное значение (рис. 5). Эффект проявляет температурную и спектральную чувствительность и наиболее сильно выражен на коротковолновом краю красно-оранжевой полосы при гелиевой температуре. После нагрева образцов до комнатной температуры спектр излучения восстанавливается.

Для объяснения немонотонной зависимости $I_{PL}(T)$ и зависимости положения точки инверсии знака dI_{PL}/dT от плотности возбуждения и технологии приготовления образцов в работе [11] предложена модель, предполагающая термическое высвобождение носителей заряда из ловушек

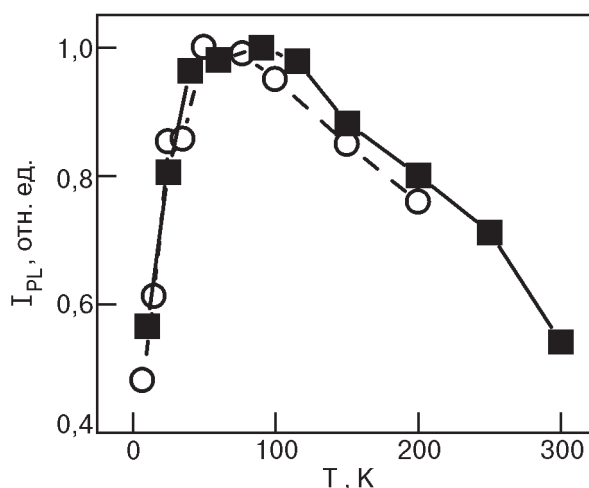


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ. Плотность возбуждения составляет 1 кВт/см^2 (кружки, штриховая линия) и 20 кВт/см^2 (квадраты, сплошная линия).

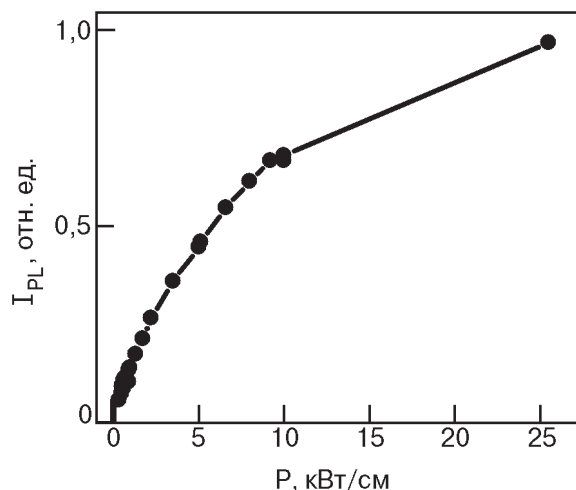


Рис. 4. Типичная зависимость интегральной интенсивности ФЛ por-Si от плотности возбуждения.

с последующей их локализацией на состояниях, из которых происходит рекомбинация с излучением в виде красно-оранжевой полосы ФЛ. Для проверки этой модели были проведены измерения ТСЛ и ТЛ этих же образцов.

Термостимулированная люминесценция

Измерения ТСЛ позволяют выяснить роль ловушечных состояний, которые, как предполагается, структурно связаны с периферийными слоями SiO_x и SiO_2 , в люминесцентных свойствах наноструктурированного кремния. Важными при этом представляются исследования спектральных свойств ТСЛ. Исследованы образцы por-Si , для которых наблюдалась немонотонная зависимость $I_{PL}(T)$. При этом необходимо отметить, что в некоторых работах по por-Si (см. ссылки в [11]) на-

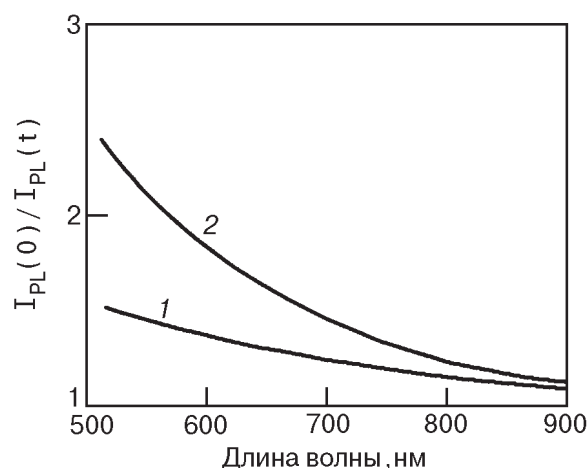


Рис. 5. Спектральная зависимость степени деградации ФЛ por-Si при $T = 6 \text{ К}$, плотности возбуждения 30 кВт/см^2 и времени облучения t , мин: 15 (1) и 60 (2).

блюдали также монотонную зависимость $I_{PL}(T)$ аррениусовского типа. В работе [11] было показано, что причина такого поведения обусловлена вкладом в красно-оранжевую полосу ФЛ других осцилляторов, связанных, вероятнее всего, с остаточными продуктами травления. Подтверждением этого служит тот факт, что постепенная очистка поверхности *por-Si* методом лазерной абляции сопровождается переходом от простой аррениусовской к немонотонной зависимости $I_{PL}(T)$.

На рис. 6 показаны типичные кривые ТСЛ, измеренные в разных спектральных диапазонах ФЛ. Известно, что суммарный спектр ФЛ состоит из основной красно-оранжевой полосы с максимумом около 680 нм и менее интенсивной синей полосы с максимумом около 440 нм, природу которой связывают с энергетическими уровнями дефектных состояний в периферийной оболочке SiO_2 [1]. Как видно на рис. 6, компонентам спектра излучения *por-Si* соответствуют две компоненты сигнала ТСЛ: узкий низкотемпературный дублет вблизи 25 К и широкая бесструктурная полоса, простирающаяся вплоть до 200 К. Обратим внимание также на следующие особенности ТСЛ в *por-Si*.

1. Четкая корреляция низкотемпературного дублета в ТСЛ с синей полосой ФЛ. Учитывая природу синей полосы ФЛ, происхождение низкотемпературного дублета также естественно связать с дискретными ловушечными состояниями дефектной природы в слое SiO_2 . Такой вывод подтверждают данные работы [12], в которой при исследовании кинетики затухания синей полосы

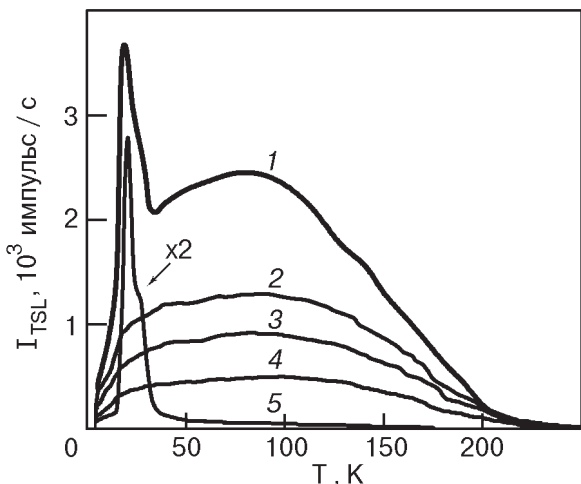


Рис. 6. Температурная зависимость сигнала ТСЛ для *por-Si* для различных спектральных диапазонов: суммарный сигнал (диапазон регистрации $\lambda > 800$ нм) (1); $\lambda > 640$ нм (2); $\lambda > 690$ нм (3); $\lambda > 730$ нм (4); $\lambda > 580$ нм (5).

ФЛ в *por-Si* обнаружено, что при понижении температуры от комнатной до гелиевой, начиная примерно с 30 К, кроме основной наносекундной компоненты, порогово возникает миллисекундная компонента затухания, т.е. температура ее появления практически совпадает с положением низкотемпературной компоненты ТСЛ. В работе [12] появление медленной составляющей кинетики ФЛ связывали с проявлением ловушечных состояний в излучении периферийного слоя SiO_2 . Узость низкотемпературного дублета в сигнале ТСЛ указывает на следующие особенности ФЛ: малая дисперсия энергетического интервала между излучательным и ловушечным состояниями (синяя полоса ФЛ); малая ширина ловушечного уровня, что более характерно для дефектных состояний в SiO_2 , чем в кремниевом ядре или слое SiO_x , так как последним присуще значительное неоднородное уширение электронных уровней.

2. Из сопоставления кривых на рис. 6 следует соответствие между широкой высокотемпературной компонентой сигнала ТСЛ и красно-оранжевой полосой ФЛ. Выделяя светофильтрами различные участки основной полосы излучения, мы не обнаружили смещения и деформации контура полосы ТСЛ (рис. 6), а лишь уменьшение суммарного сигнала. Этот факт дает основание утверждать (для образцов *por-Si*, очищенных от остаточных продуктов травления), что основная полоса излучения бесструктурна, т.е. не является суперпозицией полос разной природы.

3. С использованием методики ФТВ была получена температурная зависимость энергии термической активации высвобождения носителей из ловушек E_a (рис. 7, точки), которая хорошо описывается эмпирическим выражением

$$E_a = 0,0028T - 0,12 \text{ [эВ]}. \quad (3)$$

Энергетический спектр ловушечных состояний, ответственных за формирование красно-оранжевой полосы ФЛ, может быть рассчитан исходя из зависимости ТСЛ (рис. 6 кривая 2) и выражений (2) и (3). Из полученных результатов следует, что распределение ловушек по энергии является непрерывным и достаточно широким (глубина залегания до 0,3 эВ), причем его ширина близка к полуширине основной полосы ФЛ.

Одна из причин, определяющая большую ширину кривой ТСЛ, обусловлена значительным разбросом ловушечных состояний по энергии, что связано, по-видимому, с их локализацией в слое переменного состава SiO_x . Второй причиной является дисперсия кремниевых нанокристалли-

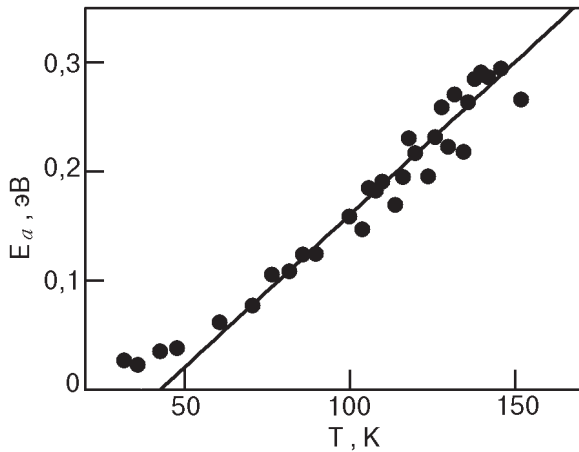


Рис. 7. Температурная зависимость средней энергии активации E_a .

тов по размеру, что приводит к значительной вариации энергетического интервала между ловушечными уровнями в SiO_x и дном зоны проводимости кремниевого ядра (рис. 2).

Туннельная люминесценция

Известно, что освобождение носителей заряда, захваченных ловушками, обычно происходит в процессе термической активации, однако возможны и туннельные (подбарьерные) переходы [8], которые особенно существенны при низкой температуре. Такие переходы, сопровождающиеся излучением света, называются туннельной люминесценцией. Известно, что ТЛ — обычное явление в стеклах, щелочно-галоидных кристаллах и

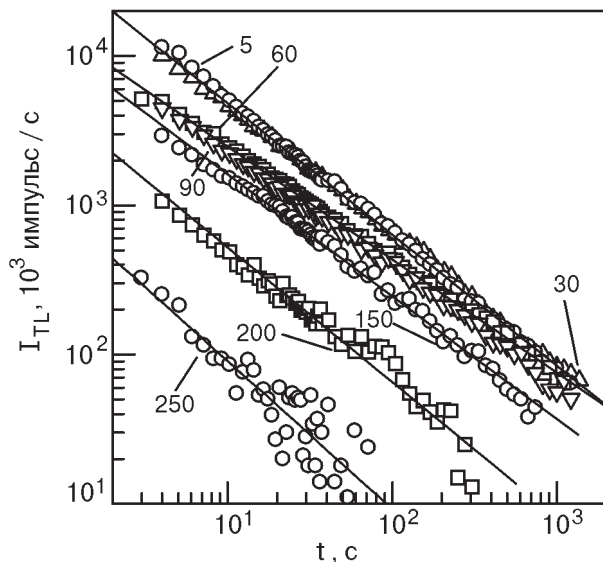


Рис. 8. Кинетика затухания ТЛ при различных температурах T , К, для каждой из которых вычислен беккерелевский показатель β (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ нм}$).

сильно легированных полупроводниках [13–15], а кинетика ее затухания подчиняется, как правило, беккерелевскому закону распределения вида $I \propto t^{-\beta}$, где t — время, а $\beta \cong 1$ — показатель Беккереля. Таким образом, ТЛ является наиболее долговременной компонентой излучения.

Кинетики затухания интегральной интенсивности ТЛ, измеренные в интервале температур 5–250 К для образца оксидированного pog-Si , представлены на рис. 8. Видно, что затухание ТЛ имеет беккерелевский характер с показателем степени $\beta \approx 1$, причем β явно немонотонно зависит от температуры T (рис. 9). Насколько нам известно, такая немонотонная зависимость $\beta(T)$ для полупроводниковых материалов обнаружена впервые.

Для описания кинетики затухания туннельной компоненты ФЛ рассмотрим модель, основанную на прыжковом транспорте носителя заряда между локализованными состояниями в разупорядоченном слое SiO_x . Интенсивность (вероятность в единицу времени) туннельных термически активированных прыжков с одного локализованного состояния (узла) с энергией \mathcal{E}_i на соседнее с энергией \mathcal{E}_f описывается известным выражением [16]

$$v = \Gamma_{if} \exp\left(-\frac{E_{if}}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$\text{где } E_{if} = \begin{cases} 0, & \mathcal{E}_f \leq \mathcal{E}_i \\ \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i, & \mathcal{E}_f > \mathcal{E}_i \end{cases}$$

E_{if} — энергия активации прыжка; Γ_{if} — безактивационная составляющая вероятности прыжков, которая определяется в основном перекрытием волновых функций состояний.

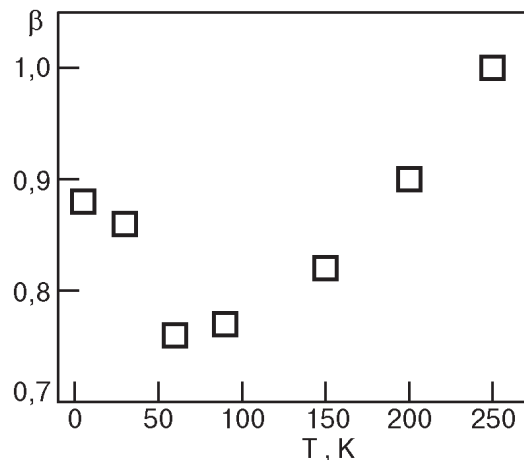


Рис. 9. Температурная зависимость беккерелевского показателя β .

Вследствие разупорядоченности слоя SiO_x значения \mathcal{E}_i , \mathcal{E}_f и Γ_{if} при переходе от одного узла к другому изменяются случайным образом. Проблема теоретического описания данного явления связана с тем, что пространственное распределение этих величин и распределение (плотность) состояний по энергии нам неизвестны. Более того, они могут отличаться для разных образцов и даже нанокристаллитов [1], что также затрудняет проведение точных расчетов, основанных на выражении (4). Поэтому в данной ситуации целесообразно воспользоваться приближением эффективной среды (см., например, обзор [17]). Итак, заменим пространственно неоднородные величины E_{if} и Γ_{if} в (4) эффективными пространственно однородными E и Γ , фактически описывая процесс транспорта электрона и дырки на один узел, где возможна их рекомбинация, одним прыжком с вероятностью

$$v = \Gamma \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где Γ и E — случайные величины с определенным эффективным распределением. Такое приближение оправдано для случая, когда расстояние между электроном и дыркой невелико (в пределах нескольких прыжков). Допустимость данного приближения в случае рассматриваемой системы обеспечивается малой толщиной оболочки SiO_x и небольшим размером кремниевого нанокристаллита в целом. При таком подходе можно учесть также возможные переходы носителей из оболочки SiO_x в кремниевое ядро и обратно, рассматривая ядро как отдельную ловушку с энергией состояния $\mathcal{E} = E_g$.

Учитывая, что для электрон-дырочной пары, локализованной на одном узле, вероятность рекомбинации в единицу времени много больше средней частоты прыжков, для зависимости интенсивности люминесценции I от времени можем записать следующее выражение

$$I(t) = q < v e^{-vt} >_{E,\Gamma}, \quad (6)$$

где множитель q учитывает квантовый выход излучательной рекомбинации, а треугольные скобки обозначают усреднение по эффективным распределениям величин Γ и E . Поскольку нас интересует температурная зависимость беккерелевского показателя, в дальнейшем вместо величины Γ , которая практически не зависит от температуры, будем использовать ее среднее значение. Тогда получим следующее выражение для кинетики затухания ТЛ:

$$I(t) = q\Gamma \int_0^\infty \exp\left[-\frac{E}{k_B T} - \Gamma t \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)\right] f(E) dE. \quad (7)$$

Выражение (7) можно преобразовать к более удобному для анализа виду, взяв интеграл методом перевала. Такое упрощение оправдано для случая долговременной асимптотики, который интересует нас в первую очередь, поскольку именно при больших временах наблюдения затухание носит беккерелевский характер. При этом перевальное значение E_0 определяется из уравнения

$$k_B T \psi(E_0) = 1 - \Gamma t \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где
$$\psi(E_0) \equiv \frac{d \ln f(E_0)}{dE_0}.$$

Физическая интерпретация метода перевала достаточно прозрачна: в течение определенного интервала времени от момента t до момента $t + \Delta t$ в излучении принимают участие преимущественно носители заряда, захваченные ловушками с энергией активации, близкой к $E_0(t, T)$. Чем больше время наблюдения t или выше температура T , тем больше значение $E_0(t, T)$. Вот почему изучение долговременной асимптотики позволяет «зондировать» функцию распределения эффективной энергии активации $f(E)$, аналогично тому, как мы делаем это, увеличивая T при измерении ТСЛ. Показатель степени затухания определяется формулой

$$\beta(t) = -\frac{d \ln I(t)}{d \ln t} = (1 - k_B T \psi) \times \left[1 - \frac{(k_B T)^2 \psi' + (k_B T)^3 \psi''}{2(1 - k_B T \psi - (k_B T)^2 \psi')^2} \right]. \quad (9)$$

Поскольку ТЛ измеряют в основном при низкой температуре, когда выполняется условие $k_B T \ll \Delta E$, где ΔE — эффективная ширина распределения $f(E)$ (практически это условие означает $\beta \approx 1$, что и наблюдается в эксперименте), это позволяет сделать упрощения в выражении (9), после чего связь беккерелевского показателя с распределением ловушек по энергии приобретает более простой вид:

$$E_0 = k_B T \ln(\Gamma t), \quad (10)$$

$$\psi(E_0) = [1 - \beta(t, T)] / k_B T. \quad (11)$$

Равенство (10) устанавливает связь между шкалой энергий, с одной стороны, и температур и

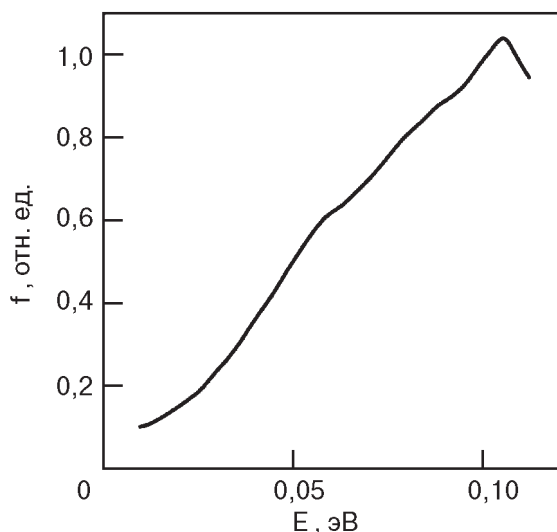


Рис. 10. Восстановленная по кинетике затухания ТЛ функция распределения энергии активации захваченных носителей заряда $f(E)$.

времен (в логарифмическом масштабе), с другой. Уравнение (11) связывает величины β и $\psi(E)$, т.е. фактически и $f(E)$, согласно соотношению (8).

Из экспериментальных данных по кинетике затухания ТЛ (рис. 8), используя выражения (10) и (11), была рассчитана функция $\psi(E)$. Значение $1/\Gamma \approx 0,2$ с получено из условия согласования данных кинетик, измеренных при разных температурах. Эта величина характеризует среднее время между последовательными безактивационными прыжками. Далее, с использованием уравнения (8) была восстановлена функция $f(E)$. Результат расчета представлен на рис. 10.

Таким образом, результаты измерений ТСЛ и ТЛ взаимно дополняют и в определенной мере согласуются между собой. Термостимулированная люминесценция дает оценочное значение для ширины распределения энергии активации $\Delta E \geq 0,3$ эВ. Измерения ТЛ указывают на монотонный рост функции $f(E)$ при малых значениях $E (\leq 0,1$ эВ). Такую особенность можно объяснить тем, что перед рекомбинацией носители заряда совершают в среднем несколько прыжков.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Изложенные в предыдущем разделе результаты свидетельствуют, что часть фотогенерированных носителей заряда покидает кремниевое ядро, локализуясь на периферийных оболочках SiO_x и SiO_2 . Полученные экспериментальные данные можно объяснить с единых позиций в рамках модели, названной нами моделью «двухтактного зарядового поршня». Предполагается, что поглощение света с генерацией электронно-дырочной ($e-h$) пары происходит в кремниевом ядре нанокристаллита (рис. 11,а). После этого возможна излучательная рекомбинация с рождением кванта вторичного излучения. Однако характерное время рекомбинации достаточно велико (до нескольких миллисекунд), поэтому при обычно используемых плотностях возбуждения вполне вероятна ситуация, когда в нанокристаллите еще до рекомбинации первой $e-h$ пары генерируется вторая пара (рис. 11,б). Как отмечено в ряде работ (см., например, [6]), при наличии в наноразмерном кремниевом ядре более двух пар носителей заряда наиболее вероятен процесс безызлучательной оже-рекомбинации, при которой энергия рекомбинации одной $e-h$ пары затрачивается на выброс во внешнюю оболочку нанокристаллита одного из носителей другой $e-h$ пары. В результате наночастица переходит в состояние, когда, например, электрон локализован в слое SiO_x , а дырка остается в кремниевом ядре (рис. 11,в), или наоборот. Скорость рекомбинации такой пространственно разделенной $e-h$ пары довольно низка из-за малой вероятности туннельного перехода. Поэтому, когда в кремниевом ядре, находящемся в таком состоянии, генерируется еще одна $e-h$ пара (рис. 11,г), наиболее вероятным снова оказывается безызлучательный оже-процесс, вследствие которого в слой SiO_x выбрасывается теперь уже дырка. Таким образом, ядро кремниевое нанокристаллита освобождается от зарядов, которые теперь локализованы на периферийных оболочках, и снова переходит в потенциально излучательное состояние. Такое циклическое воз-

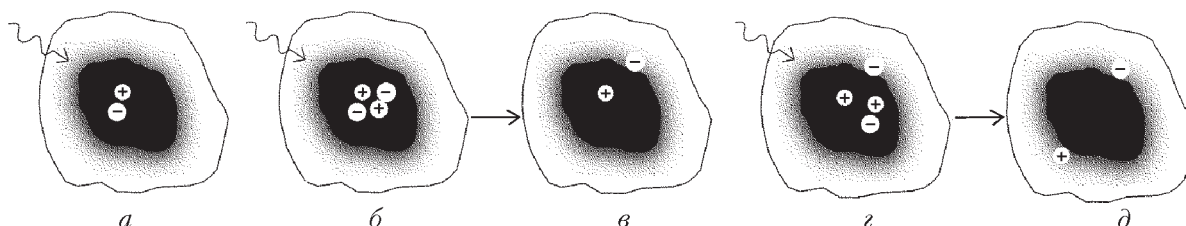


Рис. 11. Схематическое изображение действия «двухтактного зарядового поршня» в нанокристаллическом кремнии.

вращение образца в излучательное состояние позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый эффект «усталости» люминесценции, когда интенсивность ФЛ выходит не на нулевое, а на конечное значение сигнала насыщения (рис. 5). При этом эффективность «выталкивания» носителя заряда в описанном двухтактном процессе может в общем случае отличаться для электрона и дырки из-за различия для них в распределении ловушек по энергии.

Изложенная выше модель основана на предположении о высокой эффективности электронного оже-процесса, являющегося движущей силой «двухтактного зарядового поршня», выталкивающего по очереди электроны и дырки из кремниевого ядра на периферийные оболочки. Такое предположение действительно оправданно. Известно, что скорость оже-процесса для свободных носителей заряда пропорциональна квадрату их концентрации. При расстоянии между взаимодействующими частицами порядка 10 нм (что соответствует объемной плотности около 10^{18} см⁻³) сечение оже-рассеяния сравнимо с сечением кристаллической ячейки ($\sim 10^{-15}$ см²), т.е. превосходит даже сечение электрон-фононного взаимодействия [6]. Поэтому оже-рассеяние является основным динамическим процессом, определяющим время жизни $e-h$ пар, время безызлучательной рекомбинации и другие кинетические параметры системы.

С высокой эффективностью оже-процесса мы связываем эффективное заселение ловушечных состояний (в том числе дефектной природы), локализованных в периферийных оболочках, что проявляется в указанных особенностях спектров ФЛ, сигналов ТСЛ и ТЛ, а также их зависимости от технологических условий приготовления образцов наноструктурированного кремния. Заметим, что эффективность оже-процесса тем выше, чем меньше размер нанокристаллита. Поэтому более интенсивные сигналы ТСЛ и ТЛ наблюдались для образцов с меньшими (в среднем) размерами нанокристаллитов.

В заключение отметим отличия данной модели от предложенной авторами работы [6]. В [6] рассматривается процесс, который заканчивается переходом нанокристаллита в безызлучательное состояние (соответствует рис. 11, в), при этом неполная деградация ФЛ объясняется частичным термически активированным высвобождением электронов, захваченных на периферийные слои. Однако из наших результатов по ТСЛ следует, что основная часть носителей заряда захваченных ловушками, освобождается при $T > 50$ К. Поэто-

му для объяснения количественных показателей деградации спектра ФЛ (особенно вблизи гелиевой температуры) недостаточно учитывать только тепловой возврат, захваченных носителей: максимальная степень деградации ФЛ не превышает трех раз даже при $T = 4,2$ К. Поэтому мы развили предложенную авторами [6] модель, расширив действие оже-процесса на дырочную компоненту электронной подсистемы кремниевого ядра и предположив возможность многократного повторения процесса в пределах одного нанокристаллита. В результате, во внешних оболочках кристаллита накапливаются связанные носители заряда, рекомбинация которых проявляется в особенностях ТСЛ и ТЛ.

Заключение

Люминесцентные свойства системы кремневых наночастиц существенно зависят от их средних размеров и структурной неоднородности. Влияние размерного фактора проявляется не только в изменении спектрального состава излучения вследствие изменения ширины запрещенной зоны нанокристаллита, но и в эффективности оже-процесса, сечение которого обратно пропорционально его размеру. Предложена модель «двухтактного зарядового поршня», движущей силой которого служит оже-процесс, обеспечивающий выталкивание носителей заряда из фотовозбужденного кремниевого ядра на его периферийные оксидные оболочки с последующей локализацией носителей на них. Особенностью модели является распространение действия оже-процесса последовательно на электронную и дырочную компоненты кремниевого ядра. Предложенная модель с единых позиций объясняет весь комплекс полученных экспериментальных результатов: немонотонную температурную зависимость интегральной интенсивности ФЛ и смещение точки экстремума этой зависимости при изменении плотности возбуждения, насыщение люкс-интенсивностной характеристики основной полосы ФЛ, эффект «усталости» излучения в спектрах ФЛ, особенности сигнала ТСЛ, наличие туннельной компоненты люминесценции и более высокую интенсивность ТСЛ и ТЛ для образцов с меньшими средними размерами нанокристаллитов. Предложенная модель носит общий характер и может привлекаться для объяснения особенностей люминесценции в ансамблях наночастиц других полупроводников.

Работа выполнена в рамках гранта «Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия» Межгосударственной

российско-украинской программы «Нанозифика и нанозлектроника».

1. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavese, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
2. P. Hess, *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, ser. *Semiconductors and Electronic Materials*, vol. **IV**, SPIE Press, Washington, Bellingham (2000).
3. S. V. Bravina, I. V. Blonskyu, N. V. Morozovsky, and V. O. Salnikov, *Ferroelectrics* **254**, 65 (2001).
4. М. С. Бродин, И. В. Блонский, В. А. Тхорик, *Письма в ЖЭТФ* **20**, вып. 14, 41 (1994).
5. I. V. Blonskyu, M. S. Brodin, and V. A. Thoryk, *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 11 (1997).
6. D. Kovalev, B. Averboukh, M. Ben-Chorin, F. Koch, A. L. Efros, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2089 (1996).
7. X. Guo and G. D. Mendenhall, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 146 (1988).
8. A. Kadashchuk, Yu. Skryshevskii, A. Vakhnin, N. Ostapenko, V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, and H. Bäessler, *Phys. Rev.* **B63**, 115205 (2001).
9. A. Kadashchuk, D. S. Weiss, P. M. Borsenberger, S. Nespurek, N. Ostapenko, and V. Zaika, *Chem. Phys.* **247**, 307 (1999).
10. I. A. Tale, *Phys. Status Solidi* **A66**, 65 (1981).
11. С. Н. Башенко, И. В. Блонский, М. С. Бродин, В. Н. Кадан, Ю. А. Скрышевский, *ЖТФ* **71**, вып. 1, 66 (2001).
12. A. Kux, D. Kovalev, and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 49 (1995).
13. D. E. Aboltin, V. J. Grabovskis, A. R. Kangro, Ch. Lushchik, A. A. O'Konnell-Bronin, I. K. Vitol, and V. E. Zizap, *Phys. Status Solidi* **A47**, 667 (1978).
14. E. A. Kotomin, and A. B. Doktorov, *Phys. Status Solidi* **B114**, 287 (1982).
15. К. Г. Замараев, Р. Ф. Зайрутдинов, В. П. Жданов, *Электронное туннелирование в химии: химические реакции на больших расстояниях*, Наука, Новосибирск (1985).
16. A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
17. J. W. Haus and K. W. Kehr, *Phys. Rep.* **150**, 263 (1987).

Influence of structure inhomogeneity
on luminescence properties of silicon
nanocrystallites

I. V. Blonskyu, M. S. Brodyn, A. Yu. Vakhnin,
A. Ya. Zhugayevych, V. M. Kadan, and
A. K. Kadashchuk

The peculiarities of photoluminescence of different forms of nanostructured silicon, and the manifestation of thermally stimulated- and tunneling luminescence due to spatial separation of nonequilibrium charge carriers between the photoexcited silicon core and its enveloping SiO_x and SiO₂ layers are considered. A model of «two-stroke charge piston» was proposed, which is based on the Auger process affecting sequentially a hole and electron, which occurs under the condition of spatial confinement and provides space separation of charge carriers.