

**Е.В. Михайловская, В.А. Данько,  
И.З. Индутный, П.Е. Шепелявый**

## **КИНЕТИКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТЫХ nc-Si—SiO<sub>x</sub>-СТРУКТУР**

При комнатной температуре исследована зависимость времени затухания фотолюминесценции (ФЛ) от энергии излучения в пористых наноструктурах nc-Si—SiO<sub>x</sub>. Образцы получали наклонным испарением SiO с последующим отжигом при 975 °С в вакууме и обработкой в парах HF при 50 °С. Структуры nc-Si—SiO<sub>x</sub> с различным содержанием Si (содержание Si варьировалось изменением угла осаждения SiO) в спектральной области 1,4—2,2 эВ проявляют похожие спектры ФЛ и идентичный ее (ФЛ) спад, соответствующий закону растянутой экспоненты. Предполагается, что растянутый экспоненциальный спад ФЛ является характерным для Si-нанокристаллов. Показано, что время жизни ФЛ экспоненциально уменьшается с увеличением энергии излучения. Этот результат согласуется с квантово-размерным эффектом, когда меньшие по размеру nc-Si с большей энергией запрещенной зоны характеризуются более коротким излучательным временем жизни и соответствующая излучательная рекомбинация происходит в пределах индивидуальных nc-Si.

**Ключевые слова:** нанокристаллы Si, фотолюминесценция, время затухания.

### **ВВЕДЕНИЕ**

При разработке современных приборов оптоэлектроники актуальным остается создание излучателей света на основе развитой кремниевой технологии. Одними из наиболее перспективных кремниевых светоизлучателей являются структуры, где в окружении оксидной матрицы (SiO<sub>2</sub>) находятся наночастицы кремния, размеры которых соответствуют проявлению квантово-размерного эффекта [1—3]. К таковым структурам, интенсивно исследующимся в последнее время, можно отнести пористый кремний [4], Si-нанокристаллы (nc-Si), погруженные в SiO<sub>2</sub> [5, 6], Si/SiO<sub>2</sub> сверхрешетки [7] и т.п. На основе нанокремния уже созданы электронные и оптоэлектронные устройства (лазеры, фотоприемники и т.п.) [8,9]. В настоящее время он является перспективным кандидатом для нового поколения флеш-памяти на основе кремниевой технологии [10].

Механизм фотолюминесценции (ФЛ) в нанокремниевых структурах исследовали с помощью различных методов и методик, в том числе изучая кинетику затухания ФЛ. В абсолютном большинстве случаев затухание ФЛ в этих структурах хорошо аппроксимируется растянутой экспонентой. Такой вид спада ФЛ является характерным для систем со значительным разупорядочением структуры, где имеются различные способы рекомбинации носителей. В работе [11] при описании кинетики ФЛ предполагалось, что растянутый вид спада ФЛ объясняется взаимодействием между nc-Si, сопровождающимся безизлучательной передачей энергии экситонов от мелких nc-Si к более крупным вследствие различия в ширинах запрещенных зон. В других работах [12] растянутую кинетику ФЛ объясняли локализацией экситонов в пределах nc-Si и считали, что динамика релаксации ФЛ обусловлена конкуренцией скоростей излучательной и безизлучательной рекомбинаций экситонов. Было установлено также, что скорость излучательной рекомбинации зависит от геометрии нанокристаллов [13], от типа и количества участвующих в процессе фононов [14]. Связанные с многофононной природой переходы в квантово-ограниченных состояниях могут приводить к дисперсии ско-

ростей излучательной рекомбинации в любых ансамблях непрямозонных нанокристаллов [15,16].

В последнее время нами были разработаны пористые светоизлучающие нанокompозитные nc-Si—SiO<sub>x</sub>-структуры, полученные с использованием наклонного термического осаждения и высокотемпературного отжига в вакууме [17—19]. В результате обработки таких структур в парах HF значительно (более чем на 2 порядка) возростала интенсивность люминесценции и существенно (до 210 нм) смещался максимум излучения из инфракрасного в видимый диапазон спектра. Эти эффекты можно объяснить процессом модифицирования структурно-дефектного состояния границы раздела нановключения Si—SiO<sub>x</sub> в результате действия паров на пористую пленку.

Данная работа является продолжением исследований люминесцентных свойств пористых тонкопленочных структур nc-Si—SiO<sub>x</sub>, где нанокремний (nc-Si) находится в структурных колоннах субоксидной матрицы SiO<sub>x</sub>, (т.е. фактически на поверхности или в приповерхностной области) и посвящена изучению механизма рекомбинации неравновесных носителей в этих структурах путем исследования кинетики затухания люминесценции.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы в виде тонких пленок SiO<sub>x</sub> получали термическим осаждением в вакууме (1—2·10<sup>-3</sup>) монооксида кремния SiO фирмы Сегас. Инс. чистотой 99,9 % на полированные c-Si подложки (100), расположенные под углом α между нормалью к поверхности подложки и направлением на испаритель. Были изготовлены две партии образцов, различающиеся значением α, которое составляло 60 (I) и 75° (II). Скорость испарения контролировали с помощью калиброванного кварцевого датчика. Толщины пленок измерялись после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и составляли 600—900 нм. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами в вакуумной камере осаждалась пленка SiO<sub>x</sub> нестехиометрического состава с  $x > 1$ . Осажденные пленки SiO<sub>x</sub> отжигали в вакууме при температуре 975 °С на протяжении 15 мин, что приводило к разложению SiO<sub>x</sub> и формированию нановключений кремния (nc-Si) в матрице оксида, причем состав оксида изменялся. Перед измерениями ФЛ пористые структуры nc-Si—SiO<sub>x</sub> подвергались сухой обработке парами плавиковой кислоты (HF) при температуре 50 °С и выдерживались в атмосфере воздуха (для стабилизации свойств) не менее месяца.

Для возбуждения ФЛ использовали N<sub>2</sub>-лазер (энергия квантов 3,68 эВ, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 25 Гц, энергия в импульсе 16 мкДж). Излучение лазера фокусировалось на образец сферическим зеркалом в пятно диаметром порядка 2 мм. Для измерения кинетики спада ФЛ на разных длинах волн спектра излучения, выделяемых монохроматором, использовали фотоумножитель, соединенный с импульсным осциллографом. Постоянная времени измерительной установки составляла ~ 0,5 мкс. При исследовании спектров ФЛ последние корректировались на спектральный отклик установки.

Структуру наклонно осажденных пленок SiO<sub>x</sub> изучали с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа Zeiss EVO 50XVP.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате наклонного осаждения SiO, в отличие от нормального, формируется пленка SiO<sub>x</sub> колонноподобной структуры [17], причем после отжига структура пленки не изменяется. Данные исследо-

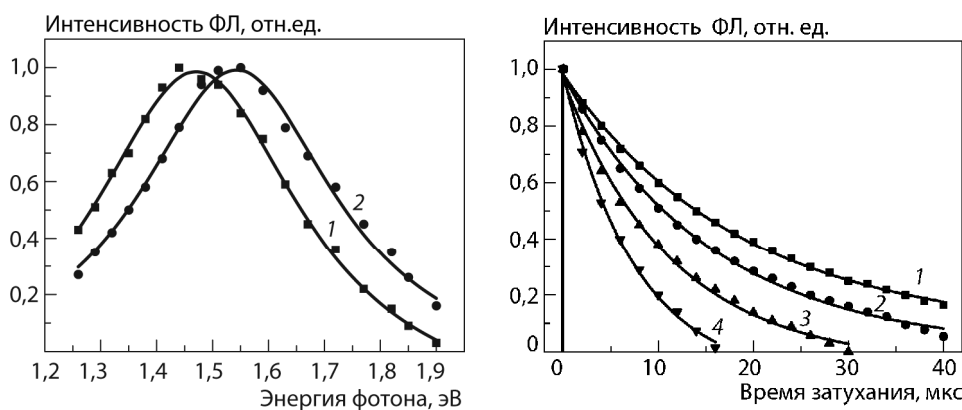


Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ структур nc-Si—SiO<sub>x</sub>, измеренные при комнатной температуре: 1 и 2 — образцы, осажденные под углами 60 (I) и 75° (II)

Рис. 2. Кинетики затухания ФЛ в образце, осажденном под углом 60°, при энергиях регистрации, эВ: 1 — 1,48; 2 — 1,59; 3 — 1,72; 4 — 1,87

ваний, проведенных на микроскопе Zeiss EVO 50XVP, показали, что наклонно осажденные пленки SiO<sub>x</sub> состоят из колонн диаметрами 10—100 нм, которые имеют определенную ориентацию роста, а содержание в них кремния и пористость зависят от угла и скорости осаждения. Пористость пленки (удельный объем пор) для углов осаждения 60 и 75°, вычисленная по изменению ее толщины, в сравнении с пористостью нормально осажденной пленки [18], составила соответственно 34 и 53 %. Присутствие свободного пространства (пор) между оксидными колоннами, способствовало тому, что пористые пленки SiO<sub>x</sub> легче поддавались химической обработке и доокислению на воздухе, чем аналогичные сплошные пленки SiO<sub>x</sub>, что позволяло целенаправленно изменять их люминесцентные свойства, модифицируя интерфейс nc-Si/матрица [19].

На рис. 1 приведены нормированные спектры структур ФЛ nc-Si—SiO<sub>x</sub>, измеренные при комнатной температуре, где кривые 1 и 2 соответствуют образцам, осажденным под углами 60 (I) и 75° (II). В спектрах ФЛ в области 1,25—2,0 эВ присутствует одна широкая полоса излучения, форма и спектральный состав которой для обоих образцов подобны. Максимумы полос ФЛ расположены при 1,44 (1) и 1,51 (2) эВ, а их ширина на половине высоты максимумов излучения составляет соответственно 0,4 (1) и 0,37 эВ (2). Сравнение измеренных спектров ФЛ с данными, известными из литературы [20, 21], позволяет предположить, что природа полос ФЛ в структурах nc-Si—SiO<sub>x</sub> связана с наночастицами кремния. Сдвиг максимума полосы ФЛ в образце 75° (кривая 2) в более высокоэнергетическую область спектра объясняется уменьшением размеров наночастиц Si (формирующихся при высокотемпературном отжиге) с возрастанием угла осаждения SiO. Такое уменьшение обусловлено, в первую очередь, изменением состава пленки (x возрастает при увеличении α). Принимая во внимание то, что оба вида пленок SiO<sub>x</sub> отжигались и обрабатывались в одинаковых условиях на протяжении одного и того же времени, и учитывая проявление квантово-размерного эффекта [15], приходим к такому выводу: смещение спектра ФЛ (2) в более высокоэнергетическую область спектра является вполне закономерным. Детальные исследования эволюции спектров ФЛ структур nc-Si—SiO<sub>x</sub>, полученных наклонным напылением и селективно обработанных в парах плавиковой кислоты, описаны в работе [22].

На рис. 2 отражена кинетика затухания ФЛ в образце, осажденном под углом  $60^\circ$ , при энергиях регистрации: 1,48, 1,59, 1,72 и 1,87 эВ. Релаксация ФЛ происходит быстрее на более коротких длинах волн, что хорошо коррелирует с возрастанием вероятности излучательной рекомбинации в наночастицах кремния меньшего размера [23]. При уменьшении размеров nc-Si в соответствии с эффектом квантового ограничения увеличивается ширина оптической щели nc-Si и возрастает скорость излучательной рекомбинации [24].

В квантово-размерных ансамблях кремния при затухании ФЛ релаксация носителей часто представляется функцией растянутой экспоненты (stretched exponential) [25,26]:

$$I_{\text{ФЛ}}(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

где  $\tau$  — среднее время жизни ФЛ;  $I_{\text{ФЛ}}(t)$  и  $I_0$  — значения интенсивности ФЛ соответственно текущее и при  $t = 0$ ;  $\beta$  — параметр дисперсности времени жизни ( $0 \leq \beta \leq 1$ ). Растянутый экспоненциальный спад ( $\beta < 1$ ) соответствует существованию распределения времен жизни ФЛ. В исследованных нами структурах nc-Si—SiO<sub>x</sub> кинетика спада ФЛ также хорошо описывается растянутой экспонентой (см. рис. 2).

Кинетики затухания ФЛ при разных энергиях квантов, выбранных из области полосы излучения в образце (II), качественно подобны кривым на рис. 2. Основываясь на модели квантового ограничения, авторы работы [16] теоретически показали, что скорость излучательной рекомбинации  $k$  экспоненциально зависит от энергии излучения:  $k \propto \exp(E_{em}/E_0)$ , где  $E_{em}$  — энергия кванта излучения;  $E_0$  — характеристическая энергия. Экспоненциальный характер зависимости  $k$  от  $E_{em}$  хорошо известен для всех видов нанокристаллического кремния [27].

На рис. 3 в полулогарифмических координатах приведены рассчитанные из кинетики затухания зависимости средних времен жизни ФЛ от энергии квантов излучения. Сравнение этих данных для двух типов образцов показывает, что средние времена жизни ФЛ (при тех же энергиях излучения) образцов (II) характеризуются меньшими значениями, что с учетом меньших размеров nc-Si в них согласуется с результатами работ [11, 24, 28]. Кроме того, полученные данные подтверждают, что и в нашем случае наблюдается экспоненциальный характер зависимости:  $\tau = 1/k \propto \exp(-E_{em}/E_0)$ , а наклон ( $1/E_0$ ) экспериментальных прямых позволяет определить характеристическую энергию  $E_0$ . В образце (I)  $E_0 = 0,33$  эВ почти совпадает с разностью между энергетическим положением максимума полосы ФЛ и шириной запрещенной зоны объемного кремния ( $E_c = 0,31$  эВ). Также неплохая корреляция между этими значениями ( $E_0 = 0,36$  эВ и  $E_c = 0,39$  эВ) имеет место и в образце (II).

На рис. 4 приведена зависимость дисперсионного параметра  $\beta$  в образцах, осажденных под углами  $60$  и  $75^\circ$ , от энергии квантов излучения. Как видим, в обоих случаях в пределах ошибки измерений параметр  $\beta$  не зависит от энергии излучения и его средние значения равны  $0,85$  (1) и  $0,90$  (2). Отмечалось, что увеличение угла осаждения сопровождается увеличением степени пористости, уменьшением содержания кремния в осажденной пленке и, следовательно, уменьшением концентрации nc-Si после ее высокотемпературного отжига. Таким образом, сформированные на основе пленок SiO<sub>x</sub> с меньшим содержанием фазы кремния структуры nc-Si—SiO<sub>x</sub> ближе к случаю ансамбля невзаимодействующих nc-Si, для которого свойственно возрастание параметра  $\beta$  ( $\beta \rightarrow 1$ ), характеризующее, в первую очередь, локальные свойства среды, окружающей наночастицы nc-Si, а не свойства самих нановключений [29].

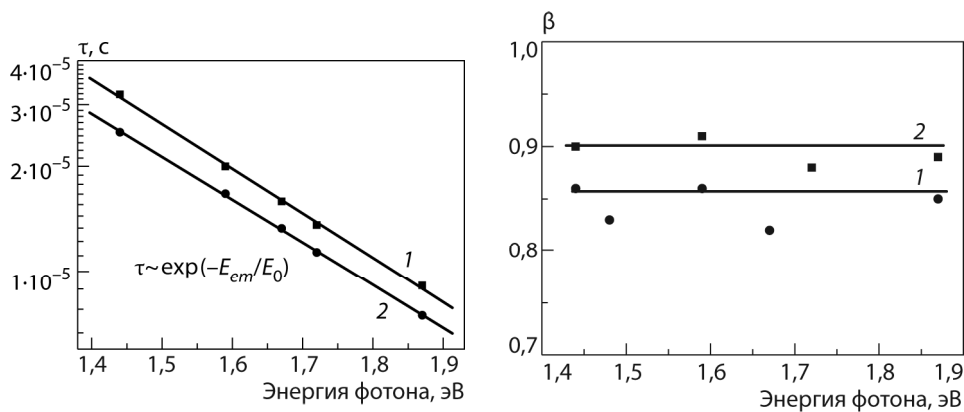


Рис. 3. Зависимость средних времен жизни ФЛ от энергии квантов излучения: 1 и 2 — образцы, осажденные под углами 60 (I) и 75° (II)

Рис. 4. Зависимость дисперсионного параметра  $\beta$  от энергии квантов излучения: 1 и 2 — образцы, осажденные под углами 60 (I) и 75° (II)

Это подтверждается и значением  $\beta = 0,76$  для образцов, осажденных под углом 45° (для которых результаты здесь не рассматриваются).

Таким образом, результаты спектральных и кинетических исследований позволяют предположить, что фотолюминесценция пористых светоизлучающих структур nc-Si—SiO<sub>x</sub> в области 1,25—2,0 эВ обусловлена излучательной рекомбинацией носителей (экситонов), происходящей в nc-Si между основными уровнями размерного квантования, энергетическое расстояние между которыми зависит от размеров nc-Si. Времена жизни ФЛ при комнатной температуре в исследованных структурах находятся в микросекундном диапазоне, следовательно, нанокремний в них сохраняет свойства непрямозонной структуры, в излучательных переходах которой принимают участие и фононы [16]. Действительно, значения скоростей рекомбинации в структурах nc-Si—SiO<sub>x</sub> (см. рис.2) попадают в интервал значений ( $10^5$ — $2 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>), полученный при расчете скоростей рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si размером 2—6 нм с участием фононов при комнатной температуре [30].

## ВЫВОДЫ

Проведены сравнительные исследования фотолюминесцентных свойств (спектров излучения и кинетики ее затухания) образцов пористых nc-Si—SiO<sub>x</sub> наноструктур, полученных наклонным осаждением (под углами 60° и 75°) и отжигом в вакууме с последующей обработкой в парах HF при 50 °С. При комнатной температуре кинетика затухания ФЛ в пористых структурах nc-Si—SiO<sub>x</sub> описывается растянутой экспонентой. Показано, что средние времена жизни ФЛ экспоненциально уменьшаются с возрастанием энергии квантов излучения. Параметр  $\beta$  стремится к 1 по мере увеличения пористости образцов, что согласуется с моделью взаимодействующих nc-Si. Установлено, что увеличение угла осаждения пленок SiO<sub>x</sub> и уменьшение содержания кремния в них приводит к смещению максимума излучения в коротковолновую область спектра и снижению времени жизни ФЛ. Показано, что особенности спектров ФЛ и кинетики их затухания хорошо объясняются в рамках квантово-размерного эффекта, когда излучательная рекомбинация носителей заряда (экситонов) происходит в пределах наночастиц кремния (nc-Si) между основными уровнями размерного квантования.

**E.V. Michailovska, V.A. Dan'ko,  
I.Z. Indutnyi, P.E. Shepeliavyi**

**KINETIC OF PHOTOLUMINESCENCE  
OF POROUS nc-Si—SiO<sub>x</sub> STRUCTURES**

The spectral dependence of the photoluminescence (PL) decay time at room temperature has been studied in porous nc-Si—SiO<sub>x</sub> nanostructures. Investigated samples were obtained by oblique evaporation of SiO with following annealing at 975 °C in vacuum and treating in the HF vapor at 50 °C. nc-Si—SiO<sub>x</sub> structures with different Si content (Si content was varied by changing the deposition angle of SiO) exhibit identically spectrum of PL in spectral range of 1.4—2.2 eV, and decay of PL is described by a stretched exponential law. It is suggested that stretched exponential decay of PL is a characteristic of Si nanocrystals. It is shown that the PL lifetime decreases exponentially with increasing radiation energy. This result is consistent with the quantum confinement effects, where the smaller nc-Si with larger energy gaps are characterized by a short radiative lifetime and the corresponding radiative recombination process take place within the individual nc-Si.

**Keywords:** Si nanocrystals, photoluminescence, decay time.

1. *Delley B., Steigmeier E.F.* Quantum confinement in Si nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 1993. — **47**. — P. 1397—1400.
2. *Koshida N., Matsumoto N.* Fabrication and quantum properties of nanostructured silicon // *Mater. Sci. and Eng. R.* — 2003. — **40**. — P. 169—205.
3. *Ogut S., Chelikowsky J.R., Louie S.G.* Quantum confinement and optical gaps in Si nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — **79**. — P. 1770—1774.
4. *Canham L.T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafer // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — **57**, N 10. — P. 1046—1048.
5. *Photoluminescence of highly porous nanostructured Si* / A.V. Kabashin, J.-P. Sylvestre, S. Patskovsky, M. Meunier // *J. Appl. Phys.* — 2002. — **91**. — P. 3248—3252.
6. *Quantum size effect on photoluminescence in ultrafine Si particles* / H. Takagi, H. Ogawa, H. Yamazaki et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — **56**. — P. 2379—2381.
7. *Lockwood D.J., Lu Z.H., Baribeau J.-M.* Quantum confined luminescence in Si-SiO<sub>2</sub> superlattices // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — **76**, N14. — P. 1471—1473.
8. *Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of a metal-insulator-semiconductor* / W.K. Choi, W.K. Chim, C.L. Heng et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **80**. — P. 2014.
9. *Pavesi L., Negro Dal L., Mazzoleni C. et al.* Optical gain in silicon nanocrystals // *Nature (London)*. — 2000. — **408**. — P. 440.
10. *Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю.* Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. — СПб.: Наука, 2011. — 342 с.
11. *Pavesi L., Ceschini M.* Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon // *Phys. Rev. B.* — 1993. — **48**. — P. 17625—17628.
12. *Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals* / O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud et al. // *J. Appl. Phys.* — 2004. — **95**, N 7. — P. 3677—3682.
13. *Hybertsen M.S.* Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — **72**, N 10. — P. 1514—1517.
14. *Breakdown of k-conservation rule in Si nanocrystals* / D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — **81**. — P. 2803.
15. *Multiexponential PL decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals* / C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud et al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — **73**. — P. 235 318 p.
16. *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* Electron-phonon coupling and optical transitions for indirect-gap semiconductor nanocrystals // *Ibid.* — 2001. — **64**. — P. 193 402.
17. *Влияние химической обработки на спектры фотолюминесценции слоев SiO<sub>x</sub> с включениями нанокристаллов Si* / И.З. Индутный, И.Ю. Майданчук, В.И. Минько и др. // *ФТП.* — 2007. — **41**, вып.10. — С. 1265—1271.
18. *Формування фотолюмінесцентних структур на основі поруватих плівок SiO<sub>x</sub>* / В.А. Данько, І.З. Індутний, І.Ю. Майданчук та ін. // *ОПТ.* — Киев: Наук. думка, 2004. — Вып. 39. — С. 65—72.
19. *Вплив хімічної обробки на спектри фотолюмінесценції поруватих структур nc-Si—SiO<sub>x</sub>* / В.А. Данько, І.З. Індутний, І.Ю. Майданчук, та ін. // *ОПТ.* — Киев: Наук. думка, 2006. — Вып. 41. — С. 92—99.
20. *Faucher P.M.* Light emission from Si quantum dots // *Materials Today.* — 2005. — **8**. — P. 26—33.

21. *Si rings*, Si cluster and Si nanocrystals — different states of the ultra thin SiO layers / L.X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, M. Zacharias // *Appl. Phys. Lett.* — 2002.— **81**.— P. 4248.
22. Видимая фотолюминесценция селективного травления пористых nc-Si—SiO<sub>x</sub>-структур / И.З. Индутный, Е.В. Михайловская, П.Е. Шепелявый, В.А. Данько // *ФТП*.— 2010.— **44**, вып. 2.— С. 218—221.
23. *Theory* optical properties of quantum wires in porous silicon / J.C. Vial, A. Bsiesy, F. Gasparet et al. // *Phys. Rev. B.* —1992. — **45**. — P. 14171—14176.
24. *Influence* of the size dispersion on the emission spectra of the Si nanostructures / J.B. Khurgin, E.W. Forsythe, G.S. Tompa, B.A. Khan // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — **69**. — P. 1241—1244.
25. *Chen R.* Apparent stretched — exponential luminescence decay in crystalline solids // *J. Lumin.*— 2003. — **102-103**. — P. 510—518.
26. *Analysis* of the stretched — exponential photoluminescence decay from nanometersized silicon crystals in SiO<sub>2</sub> / J. Linnros, N. Labic, A. Galeckas, V. Grivickas // *J. Appl. Phys.* — 1999. — **86**. — P. 6128—6134.
27. *Size* dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> / C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino et al.// *Appl. Phys. Lett.*— 2003.— **82**. — P. 1595—1597.
28. *Фотолюминесцентное* исследование структурной эволюции аморфных и кристаллических нанокластеров кремния при термическом отжиге слоев субоксида кремния различной стехиометрии / М. Жигунов, Н.В. Швыдун, В.И. Емельянов и др. // *ФТП*.— 2012.—**46**, №3.— С. 369—375.
29. *Radiative* versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy / M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski et al. // *Phys. Rev., B.* — 2004.— **69**. — 155 311 p.
30. *Silicon* nanocrystals: fundamental theory and implications for stimulated emission / V.A. Belyakov, V.A. Burdov, R. Lockwood, A. Meldrum // *Adv. in Opt. Techn.*— 2008.— ID279502.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарьова  
НАН Украины  
Проспект Науки, 41  
03028 Киев

Получено 15.04.2012