

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ПЛЕНКАХ SiO₂

А. В. Герт^{1,2}, К.С. Журавлев¹

¹ Институт физики полупроводников СО РАН

² Физико-технический институт РАН

Получена 11 декабря 2012 г.

Аннотация. Проведены исследования влияния электрического поля на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния, сформированных в слое диоксида кремния. Обнаружено, что приложение внешнего электрического поля приводит к красному сдвигу максимума полосы фотолюминесценции нанокристаллов кремния и понижению интенсивности фотолюминесценции. Кинетика не изменялась.

Ключевые слова: фотолюминесценция, кремниевые нанокристаллы, пленки оксида кремния, влияние электрического поля.

Abstract: In the paper the investigations of electric field influence on photoluminescence of the silicon nanocrystals formed in the dioxide silicon layer are carried out. It has been found that applying of external electric field leads to the red shift of the maximum of the photoluminescence band of the silicon nanocrystals and to the reducing of photoluminescence intensity.

Keywords: photoluminescence, silicon nanocrystal, silicon oxide film, influence of electric field.

1. Введение

Идея создания оптоэлектронных устройств на основе кремния появилась уже достаточно давно. Для осуществления этой идеи необходимы быстродействующие элементы на основе кремния, способные испускать достаточно интенсивное излучение. Но, так как кремний является непрямозонным полупроводником, волновые функции электронов и дырок слабо перекрываются в пространстве квазиимпульсов и среднее время жизни зарядов весьма велико. За это время неравновесные носители заряда успевают

рекомбинировать безызлучательно, и люминесценция при комнатной температуре практически отсутствует.

Одним из способов увеличить вероятность излучательной рекомбинации, уменьшить время задержки и повысить эффективность люминесценции в кремнии является создание низкоразмерных структур. В низкоразмерных структурах квазиимпульс электрона эффективно рассеивается на гетерогранице, что увеличивает вероятность излучательной рекомбинации [1].

Еще в 1956 г. А. Улиром проводились исследования материалов, полученных с помощью частичного электрохимического растворения кремния, но только в 80-х они были изучены детально. Сейчас такие кремниевые структуры принято называть пористым кремнием (PSi), поскольку в результате травления перпендикулярно к поверхности по всему объему в них образуются небольшие пустоты, разделяющие нанокристаллы кремния (нк-Si). Первое сообщения о люминесценции PSi при комнатной температуре в красном и инфракрасном диапазоне спектра, было сделано Л. Т. Канхэмом в 1990 г [2]. Естественно, что этот эффект был объяснен им как следствие квантово-размерного эффекта, что подтверждается зависимостью спектра фотолюминесценции от температуры и от размера нанокристаллов [3,4].

В 1998 году впервые были получены нанокристаллы кремния имплантацией ионов Si^+ в SiO_2 [5]. К настоящему времени такие структуры уже десятилетие являются популярным объектом исследований. В последнее время интенсивно изучались их оптические свойства, и зависимость этих свойств от условий и технологии изготовления образцов [6-13]. Одна из основных причин интереса к нк-Si в матрице диоксида кремния – это возможность создания на их основе структур металл-окисел-полупроводник (МОП) [14,15]. Недостатком процесса ионной имплантации является возникновение дефектов структуры, таких как парамагнитные центры, немостиковые атомы кислорода, одиночные Si-Si связи, пероксильные остатки [16]. Но, несмотря на это, кремниевые нанокристаллы, полученные методом ионной имплантации, являются многообещающими кандидатами на использование в оптоэлектронных

устройствах, так как технология их изготовления совместима с технологией производства сверхбольших интегральных схем.

Однако для нанокристаллов диаметром < 1.5 нм наблюдается большой стоксовский сдвиг, т.е. сдвиг между пороговой энергией кванта поглощения и энергией кванта излучения, что не соответствует рекомбинации неравновесных носителей заряда через уровни размерного квантования в нанокристалле [17]. Существуют и другие модели, претендующие на объяснение природы фотолюминесценции наноструктур кремния. Эти модели, собранные из разных источников, представлены в работе G. Amato and M. Rosenbauer [18]. В последнее время наиболее широко обсуждались три из них: рекомбинация неравновесных носителей заряда, расположенных на уровнях размерного квантования в нк-Si [2,3,19,20], рекомбинация носителей заряда через уровни дефектов структуры [21,22] и рекомбинация автолокализованных экситонов (STE), образованных на Si-Si димерах, располагающихся на границе нанокристалл-матрица [23,24]. Для последней модели возможность автолокализации на Si-Si связи у поверхности нк-Si была предсказана G. Allan, C. Delerue [23]. При этом зависимость спектра фотолюминесценции от размера нанокристалла в данном случае может быть объяснена соответствующим изменением высоты барьера, отделяющего автолокализованное состояние от состояния экситона в нанокристалле. В рамках этой модели ранее уже были успешно интерпретированы экспериментальные данные [24, 25]. В то же время, неоспоримых доказательств в пользу этой или иных моделей до сих пор не получено.

Целью нашей работы являлось выяснение влияния электрического поля на фотолюминесценцию нанокристаллов кремния, сформированных в пленках SiO₂. Для этого была исследована стационарная и нестационарная ФЛ под действием внешнего электрического поля. Ранее влияние электрического поля на нанокристаллы Si в матрице SiO₂ изучалось в работах [24, 26].

2. Методика

Экспериментальные образцы представляли собой МОП структуры со сформированными в окисле кремния нанокристаллами кремния. Для введения нк-Si в слой оксида кремния имплантировали ионы Si^+ с энергией 150 кэВ и дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (толщина окисла 500 нм).

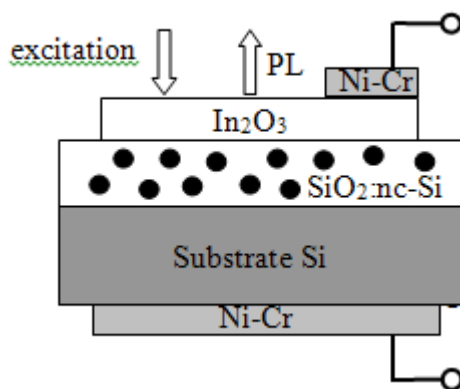


Рис. 1. Схема приложения электрического поля к структуре.

Постимплантационный отжиг структур проводился при 1075°C в течение 3 часов при атмосферном давлении. Средний размер сформированных нанокристаллов по данным просвечивающей электронной микроскопии составляет 3,5 нм [24]. Оптически прозрачный контакт МОП структуры формировался нанесением на пленку SiO_2 нескольких участков прозрачной и проводящей пленки In_2O_3 толщиной 120 нм. На тыльной стороне осаждением Ni-Cr был создан металлический контакт (рис. 1). Из-за большой толщины окисла, практически все приложенное напряжение падало на диоксиде кремния, максимальная напряженность электрического поля составила $\approx 500 \text{ кВ/см}$.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводились в парах гелия в диапазоне температур от 5 до 290 К. Возбуждение и регистрация ФЛ осуществлялись через оптически прозрачную In_2O_3 пленку. Для возбуждения ФЛ использовались стационарный He-Cd лазер ($\lambda=325 \text{ нм}$, максимальная мощность 10mW) и импульсный N_2 лазер ($\lambda=337 \text{ нм}$, длина импульса 7 нс, максимальная мощность 10mW). Излучение регистрировалось спектрометром

на основе двойного монохроматора, оснащенного охлаждаемым фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-79, работающим в режиме счета одиночных фотонов.

3. Экспериментальные результаты

На рис.2 показаны спектры стационарной ФЛ нанокристаллов кремния, измеренные при 90 К с электрическим полем, приложенным к образцу, и без него. На рис.2 приведен спектр ФЛ, представляющий собой широкую полосу с максимумом ~ 700 нм и шириной на полувысоте 310 мэВ. Провал в спектре вблизи 750 нм связан с особенностью в спектре пропускания монохроматора. Приложение электрического поля напряженностью $F=500$ кВ/см приводит к уменьшению интенсивности ФЛ в максимуме полосы примерно на 14 % и красному сдвигу максимума ФЛ на 10 мэВ. На вставке показана зависимость интенсивности ФЛ нк-Si от напряженности электрического поля при той же температуре (при увеличении напряженности электрического поля она линейно уменьшается).

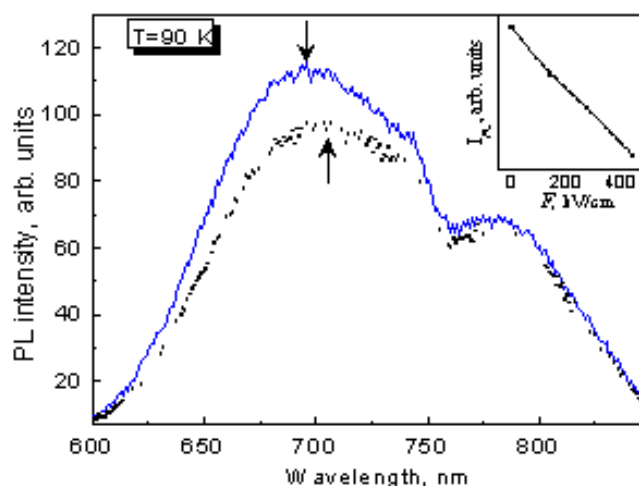


Рис. 2. Стационарные спектры ФЛ нк-Si, измеренные при 90 К при приложении электрического поля напряженностью 500 кВ/см (точки), и без него (сплошная линия). В спектрах не учтена чувствительность системы регистрации. На вставке к рисунку приведена зависимость интенсивности ФЛ нк-Si от напряженности электрического поля при той же температуре.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости интенсивности ФЛ нк-Si, измеренные с приложенным к образцу электрическим полем и без него. Из рисунка видно, что кривую изменения интенсивности ФЛ от температуры, измеренную без влияния электрического поля, условно можно разделить на три участка: первый участок почти постоянной интенсивности ФЛ в диапазоне температур 5 - 15 К, второй участок увеличения интенсивности ФЛ от 20 до 90 К и третий участок уменьшения интенсивности ФЛ при температурах более 90 К. Кривая, измеренная под влиянием электрического поля, имеет подобный вид, при этом интенсивность ФЛ уменьшается во всем диапазоне температур.

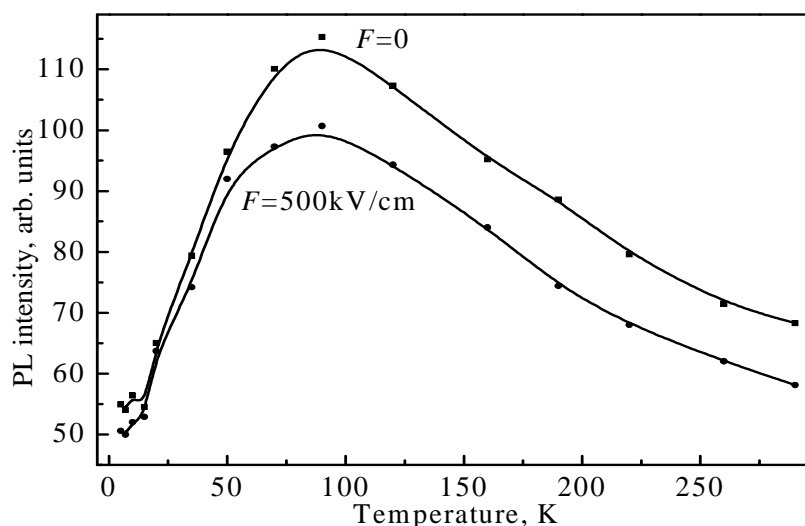


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ нк-Si в отсутствие и при приложении электрического поля напряженностью 500 кВ/см.

На рисунке 4 показаны кривые затухания интенсивности ФЛ нк-Si после импульсного возбуждения в максимуме полосы, измеренные при 5К в отсутствие и при приложении электрического поля. Кривые затухания не экспоненциальны и описываются «растянутой» экспонентой

$$I(t)=I_0 \cdot \exp\{-(t/\tau)^\beta\},$$

где τ – время затухания, а β – дисперсионный фактор. Аппроксимация дает следующие величины $\tau=360$ мкс, а $\beta=0,42$. Погрешность определения времени затухания из кинетических кривых составляет не более 4%. С этой точностью

время затухания и дисперсионные фактор не изменяются при приложении электрического поля к образцу. Также было установлено, что при повышении температуры вплоть до 300 К кинетика ФЛ ускоряется, но кинетические кривые, измеренные при приложении электрического поля и без него, по-прежнему не различаются.

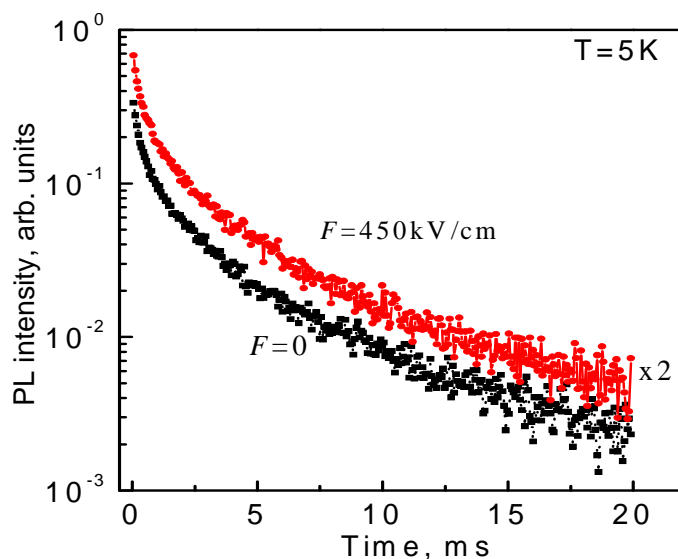


Рис. 4. Кинетические зависимости интенсивности ФЛ нк-Si измеренные при 5K при приложении электрического поля и без него. Для разделения двух совпадающих кривых на рисунке, кривая с $F=0$ была умножена на 2.

4. Заключение

Были проведены исследования стационарной люминесценции и кинетики люминесценции при приложении электрического поля к образцу и без него. Измерения выполнены в диапазоне температур 4.2 - 300 К. При приложении электрического поля интенсивность ФЛ уменьшилась во всем диапазоне температур пропорционально приложенному напряжению, наблюдался красный сдвиг максимума полосы ФЛ. Кинетические зависимости ФЛ при этом не изменялись.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение №8862).

Литература

- [1] M. Hybertsen, PRL **72**, 1514 (1994).
- [2] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [3] V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo, et al. **87**, 8165 (2000).
- [4] J. Khurgin, E.W. Fosythe, Appl. Phys. Lett. **69**, 26 (1996).
- [5] Tsutomu Shimizu-Iwayama, David E. Hole J., Appl. Phys. **83**, 6018 (1998) .
- [6] T. V. Torchynska, A.L. Quintos et. Al., Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 2186 (2008).
- [7] P. M. Fauchet, J. Ruan, H.Chen, et al., Optical Materials **27**, 745 (2005).
- [8] X.Y. Chen, Y.F. Lu, Y.H.Wu, Applied Surface Science **253**, 2718 (2006).
- [9] I. Sychugov, R. Juhasz, Applied Surface Science **252**, 5249 (2006).
- [10] T. Mohanty, N.C. Mishra, Asima Pradhan, Surface & Coating Technology **196**, 34 (2005).
- [11] I. Sychugov, R. Juhasz, Optical Materials **27**, 973 (2005).
- [12] G. G. Ross, D. Barba, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **256**, p. 211-215 (2007).
- [13] X. D. Pi, P.J. Simpson, Applied Physics Letters **88**, 103111 (2006) .
- [14] K. Ito, S. Ohyama, Appl. Phys.Lett. **67**, 2536 (1995).
- [15] A. Irrera, G. Franzo, F. Iacona, Physica E **38**, 181 (2007).
- [16] Roushdey Salh, L. Kourkoutis, M.V. Zamoryanskaya et al., H.-J. Fitting Journal of Non-Crystalline Solids **355**, 1107 (2009).
- [17] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2648 (1994).
- [18] G. Amato and M. Rosenbauer, in book Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures: Absorption and Photoluminescence in Porous Silicon, Gordon and Breach Science Publishers, 3 (1996).
- [19] T. Ouisse, A. G. Nassiopolou, Europhys. Lett. **51**, 168 (2000).
- [20] L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu, et al., Phys. Rev. **72**, 125419 (2005).

- [21] T. Ito, T. Ohta, and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1 (1992).
- [22] R. Salh, L. Fitting, E.V. Kolesnikova, et al., ФТП **41**, 397 (2007).
- [23] G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo. Phys. Rev. Lett. **76**, 2961 (1996).
- [24] A.Yu. Kobitsky, K.S. Zhuravlev et al., Phys. Rev. B **63**, 115423 (2001).