

УДК 621.315.592

О КОРОТКОВОЛНОВОМ СДВИГЕ СПЕКТРА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ф. Ф. Кидрасов, В. И. Савотин, В. Н. Селезнев

На основе модели, связывающей фотолюминесценцию с излучением нанокристаллов, обсуждаются возможные механизмы, приводящие к коротковолновому сдвигу спектра ФЛ. Определена длина волны, излучаемая нанокристаллами, размер которых соответствует максимуму вероятности их распределения по размерам.

Природа фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) в видимом диапазоне спектра до настоящего времени является предметом дискуссий. Существует достаточно много убедительных доказательств того, что ФЛ связана с квантоворазмерным эффектом, обусловленным наноструктурой ПК [1, 2]. В то же время установлено, что структура и состав поверхности пор сильно влияют на эффективность ФЛ [3 – 5]. Эти результаты послужили основой для моделей, связывающих ФЛ с соединениями кремния, образующимися на поверхности пор в ПК [6 – 7]. Оба подхода были объединены в модель [8], в которой интенсивность ФЛ на определенной длине волны λ связывается с нанокристаллами соответствующего размера r_λ . При этом предполагается, что рекомбинация на поверхности нанокристаллов существенно влияет на эффективность ФЛ. В работе [9] наблюдался коротковолновый сдвиг спектра ФЛ при увеличении мощности возбуждающего излучения. Сдвиг объяснялся насыщением энергетических уровней возбужденными носителями, которое достигается раньше для нанокристаллов большего размера. В нашей работе показано, что сдвиг спектра ФЛ наблюдается при значительно меньших плотностях мощности возбуждающего излучения.

В экспериментах использовались образцы ПК, полученные анодным травлением в водном растворе плавиковой кислоты монокристаллического кремния с ориентацией (111), *p*-типа проводимости с $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Анодная обработка пластин производилась при плотностях тока $5 - 20 \text{ мА/см}^2$ [10]. Толщина пористого слоя равнялась

≈ 5 мкм. Фотолюминесценция возбуждалась излучением *He-Cd* лазера с мощностью 21 мВт. Диаметр пятна на образце составлял 1 мм. Мощность возбуждающего излучения регулировалась поляридом. Спектры стационарной ФЛ снимались на монохроматоре МДР-2 с использованием регистрирующей схемы, состоящей из кремниевого фотодиода и усилителя с синхронным детектором. Измерения проводились при комнатной температуре.

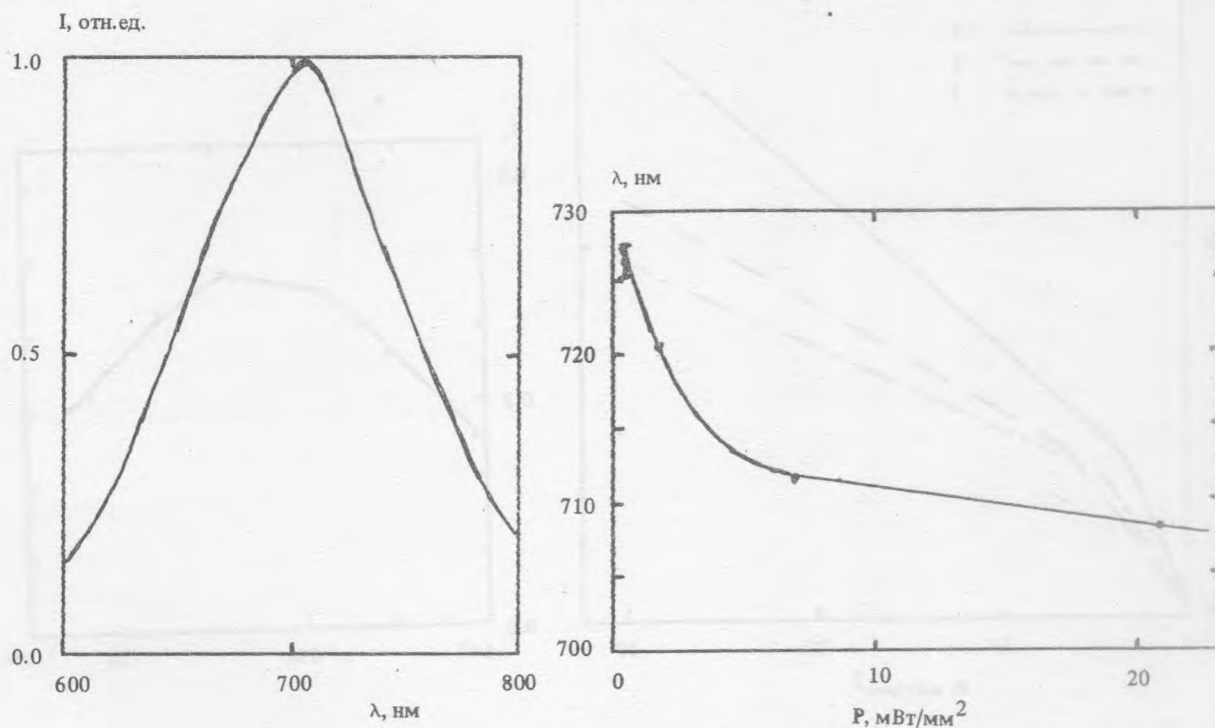


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции пористого кремния при $P = 21$ мВт/мм².

Рис. 2. Зависимость положения максимума пика фотолюминесценции от P .

Исследуемые образцы имели типичный для ПК спектр ФЛ в виде широкой полосы с максимумом в диапазоне 700 – 715 нм (рис. 1). Положение максимума определялось плотностью мощности возбуждающего излучения P . Так же как в [9], при увеличении P наблюдалось смещение спектра в коротковолновую область (рис. 2). При изменении P от 0,5 до 21 мВт/мм² смещение максимума спектра составило ≈ 200 Å. В интервале изменения P от 0,5 до 5 – 6 мВт/мм² зависимость величины смещения максимума спектра ФЛ от P нелинейна и близка к экспоненциальной, а смещение максимума составляет ≈ 150 Å. При бóльших значениях возбуждающей мощности зависимость от P ослабевает и становится линейной. На рис. 3 представлены зависимости спектральной

интенсивности фотолюминесценции I_λ (интенсивности ФЛ в спектральном интервале $\lambda \pm \Delta\lambda$) от плотности мощности возбуждающего излучения P . Для всех зависимостей $I_\lambda = f(P)$ наблюдаются два практически линейных участка, отличающиеся друг от друга наклоном. Перегиб происходит в интервале $P = 3 - 6 \text{ мВт/мм}^2$ и свидетельствует о достаточно резком изменении эффективности ФЛ.

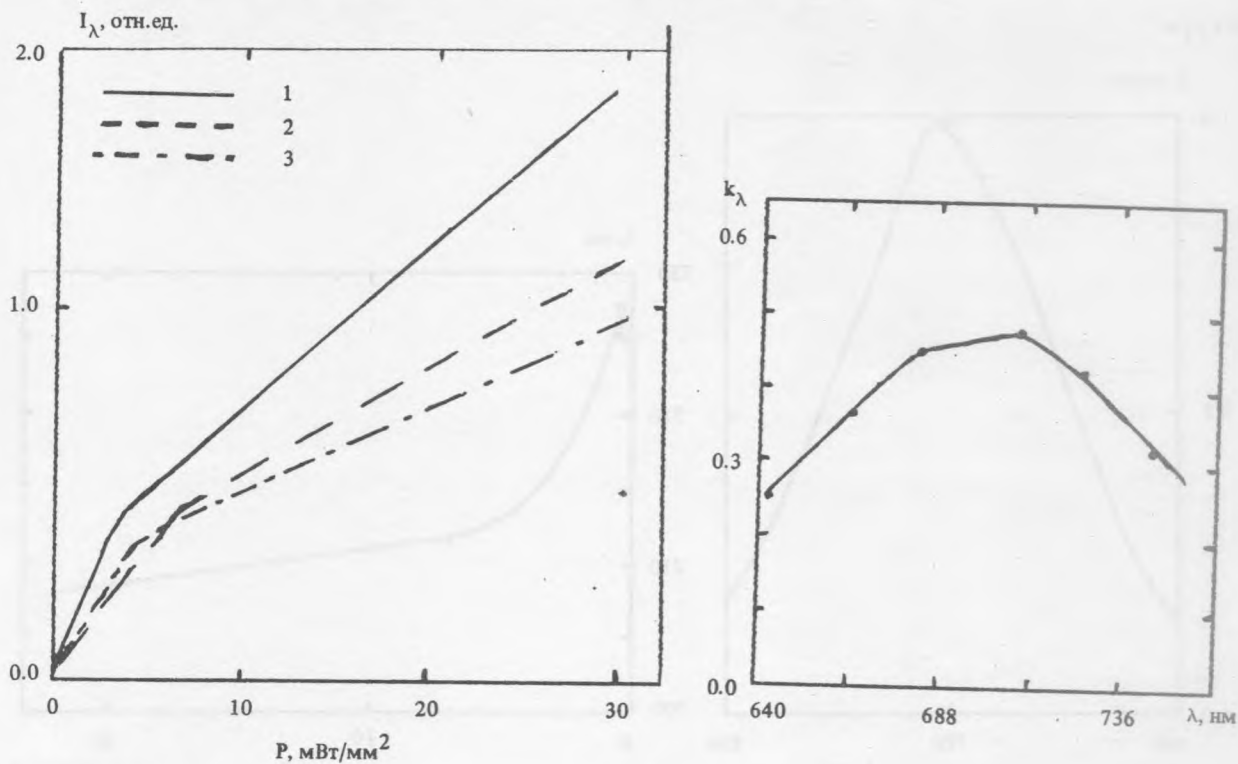


Рис. 3. Зависимость спектральной интенсивности фотолюминесценции пористого кремния I_λ от плотности мощности накачки. $\Delta\lambda = 8 \text{ нм}$; $\lambda = 707 \text{ нм}$ (1), 662 нм (2) и 758 нм (3).

Рис. 4. Зависимость k_λ от длины волны излучения в спектре фотолюминесценции пористого кремния.

В [9] коротковолновый сдвиг спектра ФЛ объяснялся насыщением уровней разрешенной энергии для нанокристаллов. С уменьшением размеров нанокристаллов уменьшается время жизни фотовозбужденных электрон-дырочных пар из-за увеличения вероятности рекомбинации через поверхностные состояния. Соответственно, при фиксированной скорости генерации электрон-дырочных пар стационарная заселенность энергетических уровней возбужденными носителями тока меньше у нанокристаллов меньшего размера. При увеличении P насыщение энергетических уровней возбужденными носителями

должно достигаться раньше для нанокристаллов с большими размерами, ответственных за длинноволновую часть спектра ФЛ. При $P > 6 \text{ мВт/мм}^2$ наши результаты совпадают с данными работы [9] и могут быть интерпретированы аналогично.

Как отмечалось ранее, для значений $P < 6 \text{ мВт/мм}^2$ зависимость энергетического сдвига спектра ФЛ ($\Delta E = hc\delta\lambda/\lambda^2$) от P носит экспоненциальный характер. Начальный участок зависимости $\Delta E = f(P)$ может быть обусловлен стационарным заполнением экспоненциально убывающей плотности энергетических состояний:

$$N(E) = N_0 \exp(-E/E_0). \quad (1)$$

С увеличением P в спектре излучения каждого нанокристалла будут появляться кванты с большей энергией, соответствующие увеличению энергетического зазора между рекомбинирующими электрон-дырочными парами. Причем относительный вклад этих переходов в излучение нанокристалла будет возрастать по мере увеличения плотности состояний в соответствии с формулой (1). Нетрудно показать, что

$$\ln(P_1/P_2) = -\Delta E_{12}/E_0. \quad (2)$$

Здесь ΔE_{12} – энергетическое смещение положения пика ФЛ при изменении плотности мощности фотовозбуждения от величины P_1 до P_2 . В соответствии с результатами, приведенными на рис. 2, для наших образцов величина E_0 составляет $\simeq 0,01 - 0,015 \text{ эВ}$.

Нельзя исключить второй возможный механизм, который может привести к коротковолновому сдвигу спектра ФЛ при относительно малой плотности мощности фотовозбуждения. Это рекомбинация неравновесных электрон-дырочных пар через экситонные уровни. Эффект экранировки при возрастании числа возбужденных носителей должен приводить к развалу экситонов, а энергия излучаемых при рекомбинации квантов, соответственно, будет возрастать. Механизмы коротковолнового сдвига спектра ФЛ при малых мощностях возбуждающего излучения требуют дальнейшего изучения.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные результаты позволяют получить определенную информацию о распределении нанокристаллов по размерам. Предположим, что существует некоторое статистическое распределение нанокристаллов по размерам и нанокристаллы с характерным размером r_λ ответственны за составляющую спектра ФЛ с длиной волны λ . Зависимость $I_\lambda = f(P)$ при $P > 5 \text{ мВт/мм}^2$ может быть представлена в виде $I_\lambda = k_\lambda P$, где k_λ – коэффициент наклона второго линейного участка, характеризующий эффективность люминесценции с длиной волны λ (рис. 3). Величина k_λ определяется выражением:

$$k_\lambda \sim N_{r_\lambda} T_\lambda \alpha_{r_\lambda} [\tau_s / (\tau_s + \tau_p)]. \quad (3)$$

Здесь N_{r_λ} – плотность распределения нанокристаллов с размером r_λ ; α_{r_λ} – доля энергии возбуждающего излучения, поглощаемого нанокристаллами с размером r_λ ; T_λ – коэффициент пропускания окружающей нанокристалл среды для излучения с длиной волны λ ; τ_s^{-1} и τ_p^{-1} – вероятности безызлучательной и излучательной рекомбинации, соответственно. Обозначим через λ_m длину волны, отвечающую излучению нанокристаллов с характерным размером r_{λ_m} , приходящимся на максимум распределения нанокристаллов по их размерам, а через λ_0 – длину волны, соответствующую максимуму спектра ФЛ. Учитывая, что с уменьшением размеров нанокристаллов вероятность излучательной рекомбинации неравновесных электрон-дырочных пар уменьшается, что связывается с увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации [11], можно утверждать, что в интервале длин волн, соответствующих наблюдаемому спектру ФЛ, произведение второго, третьего и четвертого сомножителей в формуле (3) есть убывающая с уменьшением длины волны функция. Следовательно, максимум спектра ФЛ (максимум k_λ) не совпадает с λ_m и должен быть смещен в длинноволновую область спектра ($\lambda_0 > \lambda_m$). Положение λ_m можно определить экспериментально. На рис. 4 показана зависимость k_λ от длины волны. При уменьшении длины волны относительно λ_0 величина k_λ уменьшается сначала медленно, затем наблюдается перегиб зависимости и увеличение скорости спада. В соответствии с (3) наблюдаемый перегиб зависимости $k_\lambda = f(\lambda)$ объясняется прохождением максимума функции $N_{r_\lambda} = f(\lambda)$. Медленный спад величины k_λ при уменьшении длины волны (до тех пор, пока $\lambda > \lambda_m$) объясняется тем, что уменьшение эффективности ФЛ, обусловленное уменьшением T_λ , α_λ и τ_s , частично компенсируется ростом числа излучателей N_{r_λ} . В соответствии с результатами, приведенными на рис. 4, перегиб, а, следовательно, и максимум распределения N_λ сдвинут в коротковолновую область спектра относительно максимума спектра ФЛ на 27 ± 2 нм.

Таким образом, в данной работе наблюдался коротковолновый сдвиг спектра ФЛ при увеличении мощности накачки. При относительно низких плотностях возбуждающего излучения коротковолновый сдвиг спектра ФЛ объясняется на основе двух возможных механизмов: 1) заполнением хвостов распределения плотности разрешенных состояний, через которые при малых плотностях мощности фотовозбуждения рекомбинируют неравновесные электрон-дырочные пары; 2) рекомбинацией через экситонные уровни и экранировкой и развалом экситонов при увеличении мощности фотовозбуждения. Установлено, что излучение нанокристаллов, отвечающее максимуму их распре-

деления, сдвинуто в коротковолновую область относительно максимума спектра ФЛ на $\approx 27 \pm 2$ нм, а интенсивность излучения на этой длине волны составляет $\approx 85\%$ от максимальной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Canham T., Appl. Phys. Lett., **57**, 1049 (1990).
- [2] Lehmann V. and Cosele U., Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991).
- [3] Roy A., Chainani A., Sarma D. D., and Sood A. K., Appl. Phys. Lett., **61**, 1655 (1992).
- [4] Sabet-Dariani R., Haneman D., Hoffman A., and Coben D. D., J. Appl. Phys., **73**, 2321 (1993).
- [5] Seo Y. H., Lee H. J. et al., Appl. Phys. Lett., **62**, 1812 (1993).
- [6] Brand M. S., Fuchs H. D., Stutzmann M. et al., Solid State Commun., **81**, 307 (1992).
- [7] Deak P., Rosebauer M., Stutzmann M. et al., Phys. Rev. Lett., **69**, 2531 (1992).
- [8] Petrova-Koch V., Muschik T., Koh A. et al., Appl. Phys. Lett., **61**, 943 (1992).
- [9] Koos M., Pocsik I., and Varsony E., Appl. Phys. Lett., **62**, 1797 (1993).
- [10] Bondarenko V. P., Dorofeev A. M., and Tabulina L. V., J. Electrochem. Soc., **131**, 3022 (1984).
- [11] Климов В. И. ФТТ, **34**, 2472 (1992).

Поступила в редакцию 13 апреля 1994 г.