

01;06;07

## Модель фотолюминесценции ионно-синтезированных массивов нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния

© С.Н. Нагорных,<sup>1,2</sup> В.И. Павленков,<sup>1,3</sup> А.Н. Михайлов,<sup>1</sup> А.И. Белов,<sup>1</sup>  
Л.В. Красильникова,<sup>1,4</sup> Д.И. Крыжков,<sup>4</sup> Д.И. Тетельбаум<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина — Мининский университет,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Арзамасский государственный педагогический институт им. А.П. Гайдара,  
607220 Арзамас, Нижегородская область, Россия

<sup>4</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: algorithm@sandy.ru

(Поступило в Редакцию 31 января 2012 г.)

Представлена четырехуровневая модель фотолюминесценции массивов нанокристаллов Si в SiO<sub>2</sub>, учитывающая термоактивированные переходы между синглетным и триплетным уровнями обменно-расщепленного энергетического состояния экситона в возбужденном нанокристалле кремния. Получено выражение для температурной зависимости интенсивности монохроматических составляющих фотолюминесценции. Путем сравнения с оригинальными экспериментальными данными для ионно-синтезированных нанокристаллов Si в матрице SiO<sub>2</sub> найдена связь между величиной расщепления и энергией излучаемых фотонов. Модель объясняет конечную интенсивность фотолюминесценции при температурах, близких к 0 К, и немонотонность температурной зависимости интенсивности от температуры.

Нанокристаллический кремний является перспективным материалом для применения в опто- и наноэлектронных устройствах [1]. Успехи в применении этого материала для создания светодиодов, лазеров и различных оптоэлектронных приборов в большей степени зависят от знания физической природы люминесценции композитных структур на основе нанокристаллов (НК) кремния в диэлектрических матрицах. Несмотря на большое количество работ (см., например, обзор [2]), посвященных данной проблеме, до сих пор механизмы фотолюминесценции (ФЛ) НК Si в оксидных матрицах, в частности SiO<sub>2</sub>, остаются предметом дискуссий. Одной из особенностей ФЛ массива НК кремния в слоях SiO<sub>2</sub> по сравнению с ФЛ массивных образцов является немонотонная зависимость интенсивности от температуры, причем зависимость не одинакова для различных энергий излучаемых фотонов. Согласно модели, предложенной в [3], это обусловлено обменным расщеплением вырожденного энергетического состояния экситона, пространственно ограниченного в НК (квантовой точке) кремния, на триплетный и синглетный уровни. Величина обменного расщепления, так же как и ширина оптической щели, растет с уменьшением размера НК [3,4]. Поскольку синглет обладает большей энергией и на 2–3 порядка меньшим излучательным временем жизни, чем триплет, то с ростом температуры заселенность синглетного уровня, а следовательно, и интенсивность ФЛ увеличиваются. Однако, как показывают эксперименты [5], зависимость ФЛ от температуры в общем случае

немонотонна, что нельзя объяснить только на основе указанного факта. Анализ температурной зависимости ФЛ является одним из эффективных способов изучения ее природы.

Предложенные в ряде работ, например в [5,6], формулы температурных зависимостей интенсивности ФЛ либо трудно поддаются интерпретации, либо не вполне соответствуют экспериментальным результатам.

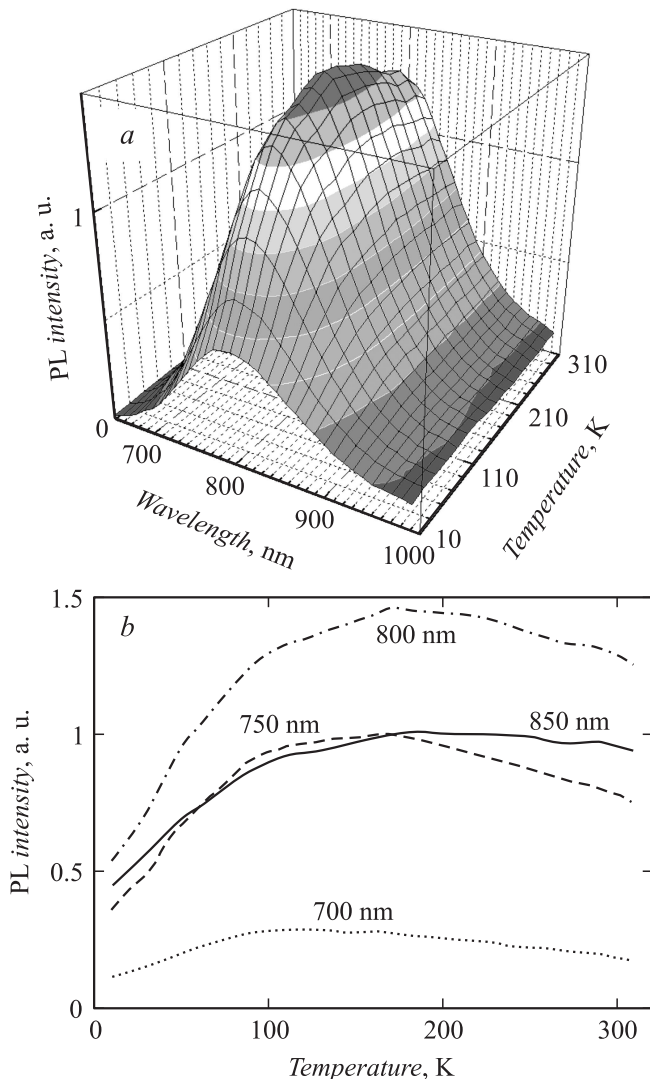
В настоящей работе для описания температурной зависимости ФЛ НК Si в SiO<sub>2</sub> предлагается четырехуровневая схема, имеющая достаточно ясную физическую интерпретацию. На ее основе выполнены расчеты температурных зависимостей ФЛ, проведена обработка оригинальных экспериментальных данных по ФЛ термических пленок SiO<sub>2</sub> с НК Si, сформированными методом ионной имплантации [7,8], и найдены параметры, входящие в полученные выражения.

В качестве исходного материала использовалась пленка SiO<sub>2</sub> толщиной ~ 580 nm, полученная путем термического окисления Si КЭФ-4,5. С целью синтеза НК Si производилась имплантация ионов Si<sup>+</sup> с энергией 100 keV и дозой  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Постимплантационный отжиг осуществлялся в потоке N<sub>2</sub> при температуре 1100°C в течение 2 h. Измерения ФЛ проводились в диапазоне длин волн 600–1000 nm при температурах от 10 до 310 K, для чего образцы помещались в оптический криостат с гелиевым рефрижератором замкнутого цикла Advanced Research Systems DE-202. В качестве источника возбуждения применялся непрерывный лазер

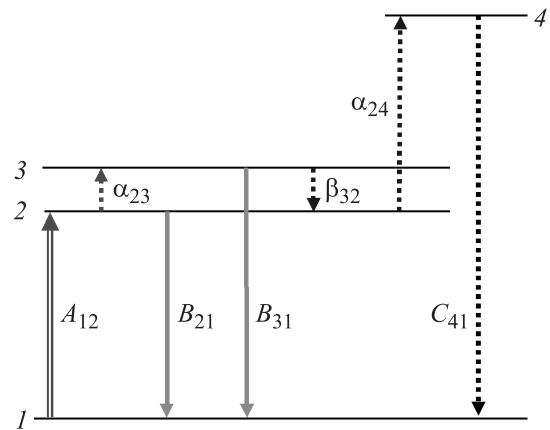
Nd:YAG, излучающий на длине волны 532 nm (мощность возбуждения 230 W). Регистрация ФЛ осуществлялась с использованием монохроматора Acton Research 2300i и CCD-камеры Spec-10:256E (матрица  $1024 \times 256$ , 200–1050 nm). Форма спектров ФЛ корректировалась с учетом спектральной зависимости чувствительности оптической схемы.

На рис. 1, *a* представлены спектры ФЛ образца SiO<sub>2</sub> с НК Si, измеренные при различных температурах, а на рис. 1, *b* приведены несколько температурных зависимостей монохроматических составляющих ФЛ в диапазоне длин волн 650–850 nm, построенных на основании экспериментальных данных.

Предлагаемая модель (рис. 2) описывает ФЛ совокупности НК данного размера и учитывает наиболее существенные для учета особенностей ФЛ энергетические переходы в квантовой точке. Здесь 1 — это основной уровень, с которого происходит возбуждение электронов



**Рис. 1.** Спектры ФЛ, измеренные при различных температурах (*a*), и соответствующие зависимости интенсивности ФЛ от температуры для некоторых значений длин волн (*b*).



**Рис. 2.** Схема переходов в возбуждаемых НК. Сплошные стрелки — излучательные переходы. Пунктирные стрелки — безызлучательные переходы. Двойная стрелка обозначает многоступенчатый процесс при возбуждении НК Si. Буквенные обозначения соответствуют коэффициентам в кинетических уравнениях (1)–(3).

и на который они возвращаются при девозбуждении; 2 и 3 — уровни триплетного и синглетного возбужденных состояний соответственно; дополнительный уровень 4 может принадлежать, например, дефекту, локализованному на границе раздела НК с матрицей.

Переход  $1 \rightarrow 2$  происходит с вероятностью  $A_{12}$ , зависящей от интенсивности лазерной накачки, и соответствует забросу электрона при возбуждении лазером на некоторый высоко лежащий уровень с последующим быстрым безызлучательным переходом (в общем случае многоступенчатым) на уровень 2. (Промежуточные стадии предполагаются гораздо более быстрыми по сравнению с последующими и потому практически не влияющими на кинетику ФЛ). Переходы  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 2$  и  $2 \rightarrow 4$  совершаются с зависящими от температуры вероятностями  $\alpha_{23} = p_{23} \times (\exp(E_{23}/kT) - 1)^{-1}$ ,  $\beta_{32} = p_{23} [(\exp(E_{23}/kT) - 1)^{-1} + 1]$  и  $\alpha_{24} = p_{24} (\exp(E_{24}/kT) - 1)^{-1}$  соответственно, где  $k$  — константа Больцмана, а коэффициенты  $p_{23}$ ,  $p_{24}$  не зависят от температуры. Здесь  $E_{23}$ ,  $E_{24}$  — разности энергий уровней 3 и 2, 4 и 2 соответственно. Приведенные выражения учитывают активационные процессы для экситонов как для частиц Бозе–Эйнштейна с поглощением и испусканием фона. Величина  $E_{23}$  равна энергии расщепления экситона и зависит от диаметра НК [3].

Предполагается, что на каждой длине волны  $\lambda$  излучают НК с определенным диаметром в соответствии с квантово-размерным механизмом ФЛ [3,4], поэтому величина  $E_{23}$  является функцией длины волны или энергии излучаемого фотона. Переходы  $2 \rightarrow 1$  и  $3 \rightarrow 1$  считаем излучательными (с вероятностями  $B_{21}$  и  $B_{31}$ , соответственно при  $B_{21} \ll B_{31}$ ), а переход  $4 \rightarrow 1$  — безызлучательным (с вероятностью  $C_{41}$ ). Учет перехода  $2 \rightarrow 1$  позволяет объяснить ненулевую интенсивность ФЛ вблизи абсолютного нуля, а введение 4-го уровня —

спад интенсивности ФЛ при высоких температурах, когда становится выраженным дополнительный безызлучательный канал рекомбинации. (Другие безызлучательные каналы для простоты не учитываются). Введение 4-го уровня является основным отличием нашей модели от предложенных ранее [2].

Рассмотрим случай слабого возбуждения, когда в каждом НК может образоваться не более одного экситона. Обозначим через  $N_1, N_2, N_3$  и  $N_4$  числа НК, находящихся в данный момент времени на уровнях 1–4 соответственно, а через  $N_\lambda$  — полное число НК, способных излучать свет с длиной волны  $\lambda$  (точнее, в некотором малом интервале длин волн  $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ ). (Ввиду близости уровней 2 и 3 [3] с учетом конечной разрешающей способности регистрирующей аппаратуры мы полагаем, что излучение с них происходит в одном и том же интервале  $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ ).

Система кинетических уравнений, соответствующая схеме рис. 2, имеет вид

$$\dot{N}_2 = A_{12}N_1 - \alpha_{23}N_2 - B_{21}N_2 + \beta_{32}N_3 - \alpha_{24}N_2, \quad (1)$$

$$\dot{N}_3 = \alpha_{23}N_2 - B_{31}N_3 - \beta_{32}N_3, \quad (2)$$

$$\dot{N}_4 = \alpha_{24}N_2 - C_{41}N_4. \quad (3)$$

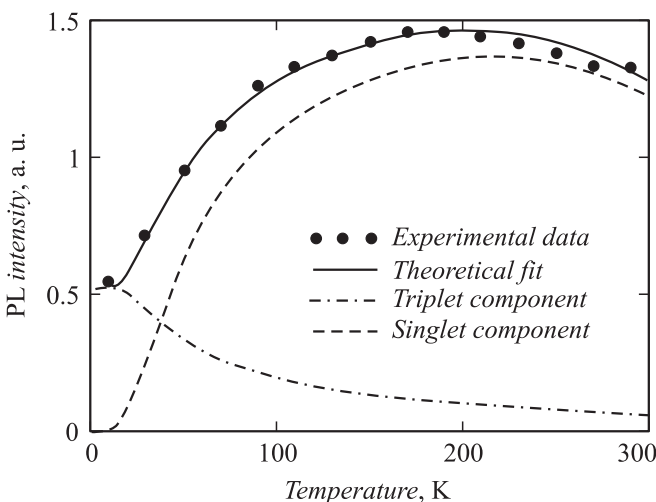
Система (1)–(3) дополняется уравнением постоянства полного числа электронов в массиве НК:

$$N_\lambda = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \quad (4)$$

и выражением

$$I_{PL} = B_{21}N_2 + B_{31}N_3, \quad (5)$$

где первое слагаемое — триплетная, а второе — синглетная составляющие ФЛ.



**Рис. 3.** Пример аппроксимации экспериментальной зависимости интенсивности ФЛ от температуры теоретическими кривыми ( $\lambda = 800$  nm).

Значения величины расщепления энергетического состояния экситона  $E_{23}$  при различных длинах волн (энергиях) излучаемых фотонов

$\lambda, \text{nm}$	700	750	800	850	900
$E_{PL}, \text{eV}$	1.77	1.66	1.55	1.46	1.38
$E_{23}, \text{meV}$	10.0	8.3	7.0	5.3	4.7
$E_{2,3} \text{ meV [3]}$	13.5	—	—	—	—
$E_{2,3} \text{ meV [5]}$	—	10.2	7.1	4.3	3.1

В случае стационарного возбуждения из (1)–(5) получаем следующее выражение для интенсивности монохроматической составляющей ФЛ:

$$I_{PL}(T) = \frac{A(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1)^{-1} + B}{C(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1)^{-1} + D(\exp \frac{E_{24}}{kT} - 1)^{-1} + F(\exp \frac{E_{23}}{kT} - 1)^{-1}(\exp \frac{E_{24}}{kT} - 1)^{-1} + 1}. \quad (6)$$

Здесь введены следующие обозначения для не зависящих от температуры коэффициентов:

$$A = B \frac{p_{23}(B_{21} + B_{31})}{B_{21}(p_{23} + B_{31})}, \quad B = \frac{B_{21}A_{12}N_\lambda}{(B_{21} + A_{12})},$$

$$C = \frac{p_{23}(B_{21} + B_{31} + 2A_{12})}{(p_{23} + B_{31})(B_{21} + A_{12})}, \quad D = \frac{p_{24}(C_{41} + A_{12})}{C_{41}(B_{21} + A_{12})},$$

$$F = D \frac{p_{23}}{(p_{23} + B_{31})}. \quad (7)$$

На рис. 3 приведен пример аппроксимации выражением (6) экспериментальной температурной зависимости монохроматической составляющей ФЛ и ее разложение на триплетную и синглетную составляющие (для длины волн 800 nm).

Выражение (6) позволяет по экспериментальным данным рассчитать значения  $E_{23}$  путем компьютерного поиска значений параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых  $I_{PL}(T)$ . В таблице приведены рассчитанные значения  $E_{23}$  при различных значениях энергии фотона. С увеличением энергии фотона (т.е. с уменьшением размера НК) величина  $E_{23}$  монотонно возрастает. Это качественно соответствует результатам работы [3]. При этом расчетные значения  $E_{23}$  близки к приведенным в таблице литературным данным [3,5] в интервале энергии фотонов  $\sim 1.4 - 1.7$  eV.

Таким образом, представленная четырехуровневая модель ФЛ НК удовлетворительно описывает полученные авторами экспериментальные результаты и в известной степени не противоречит другим литературным данным.

Работа выполнена частично в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ и гранта РФФИ (10-02-00995).

Авторы благодарят В.А. Бурдова за постоянное внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications / L. Pavesi, R. Turan (Eds). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 613 p.
- [2] Sa'ar A. // J. Nanophotonics. 2009. Vol. 3. P. 032 501.
- [3] Calcott P.D.J., Nash K.J., Canham L.T., Kane M.J., Brunhead D. // J. Phys: Condens. Matter. 1993. Vol. 5. P. L91–L98.
- [4] Бурдов В.А. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 10. С. 1233–1236.
- [5] Wang J., Righini M., Gnoli A., Foss S., Finstad T., Serincan U., Turan R. // Sol. Stat. Commun. 2008. Vol. 147. P. 461–464.
- [6] Kapoor M., Singh V.A., Johri G.K. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 195 313.
- [7] Tetelbaum D.I., Gorshkov O.N., Ershov A.V., Kasatkin A.P., Kamin V.A., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Gaponova D.M., Pavesi L., Ferraioli L., Finstad T.G., Foss S. // Thin Sol. Film. 2006. Vol. 515. N 1–2. С. 333–337.
- [8] Михайлов А.Н., Белов А.И., Костюк А.Б., Жаворонков И.Ю., Королев Д.С., Нежданов А.В., Еришов А.В., Гусейнов Д.В., Грачева Т.А., Малыгин Н.Д., Демидов Е.С., Тетельбаум Д.И. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 347–359.