

06.3;07;12

©1994

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*Е.В.Астрова, А.А.Лебедев, А.Д.Ременюк, Ю.В.Рудь*

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) при 300 К имеют вид широкой бесструктурной полосы с максимумом в области 1.6–2.0 и полушириной  $\sim 0.3$  эВ [1]. Спектральный контур полосы ФЛ часто хорошо описывается распределением Гаусса [2]. При понижении температуры  $T$  в спектрах отдельных образцов были обнаружены особенности в виде дополнительного максимума [2], либо серии практически эквидистантных максимумов [3–9]. Относительная высота этих максимумов при 77 К была очень невелика и возрастала при дальнейшем понижении  $T$ . В работах [3,4] тонкая структура спектров ФЛ объясняется ступенчатым (на одну постоянную решетки кремния) изменением квантово-размерных элементов в ПК, тогда как авторы [6,7] считают, что появление такой структуры связано с интерференцией люминесцентного излучения в слое ПК. В настоящей работе приведены результаты исследования тонкой структуры в спектрах ФЛ ПК при  $T = 77$  К.

Пленки ПК создавались в процессе электрохимического травления пластин монокристаллического  $p$ -Si в водных и спиртовых растворах плавиковой кислоты при плотностях тока 15–150 мА/см<sup>2</sup> в течение 10–35 мин. Исходный Si имел удельное сопротивление 1–2.5 Ом·см и ориентацию (100) и (111). Толщина пленок была 3–15 мкм.

При возбуждении УФ излучением ртутной лампы большинство пленок ПК до контакта с воздухом, пока они оставались под слоем воды или этиленгликоля, излучало зеленый свет, а после сушки из ФЛ становилась обычной — красно-оранжевой (тип I). Другие же образцы в мокром состоянии вообще не излучали видимый свет, а после экспонирования на воздухе также приобретали способность люминесцировать в красной области спектра (тип II).

Измерения спектров стационарной ФЛ производились при возбуждении ПК излучением аргонового лазера с энергией фотонов 2.708 эВ и мощностью 1–50 мВт/см<sup>2</sup>. В процессе измерений использовалось как сфокусированное излу-

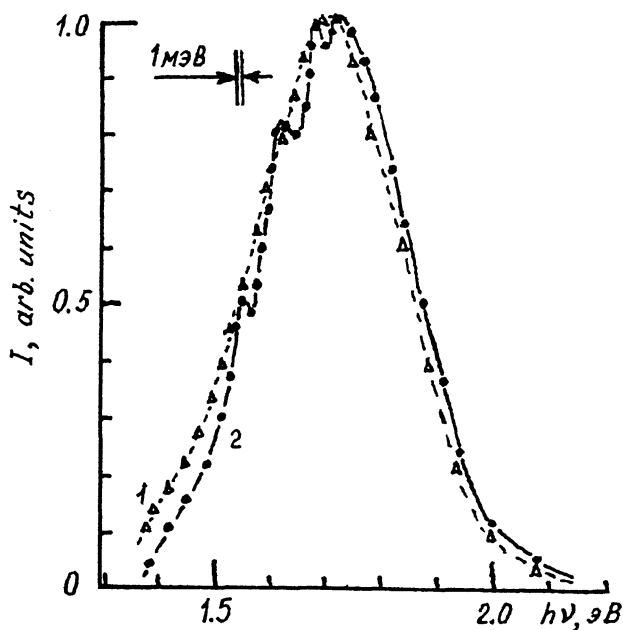


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции ПК для образца I типа.  
1 — 300, 2 — 77 К.

чение с диаметром пучка до 0.5 мм, так и нефокусированное с диаметром области возбуждения 5 мм. При этом существенно изменялась плотность мощности и размеры области возбуждения, что не вызывало заметных изменений в спектральном контуре ФЛ. Это позволяет считать, что исследованные пленки ПК достаточно однородные. Интенсивность ФЛ пропорциональна плотности возбуждения.

Спектр ФЛ регистрировался с помощью монохроматора МДР-3 с дифракционной решеткой 600 штр./мм и ФЭУ-62. Спектральные зависимости нормировались на аппаратную функцию установки, спектральное разрешение которой было не хуже 1 мэВ.

Для представленного на рис. 1 типичного спектра ФЛ образца типа I характерно, что в целом спектральный контур интенсивности от  $T$  зависит слабо, а возникающая при 77 К тонкая структура приводит лишь к модуляции интенсивности излучения на длинноволновом спаде полосы. Для образцов типа II при охлаждении до 77 К доминирующей становится длинноволновая компонента (рис. 2) и пики тонкой структуры хоть и оказались на коротковолновом крыле

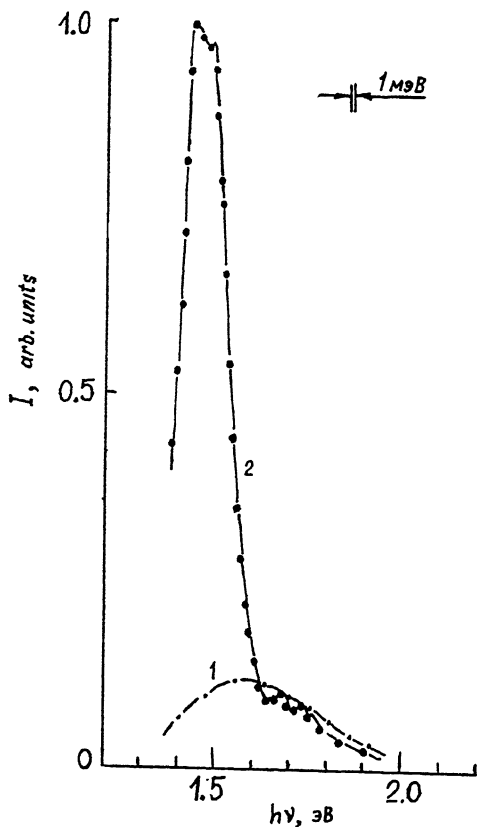


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции для образца II типа.  
1 — 300, 2 — 77 К.

полосы, но при тех же энергиях фотонов, что и в образцах типа I.

На рис. 3 приведены фрагменты 6 спектров ФЛ с тонкой структурой, из которых видно, что энергетическое положение многих максимумов разных пленок ПК совпадает

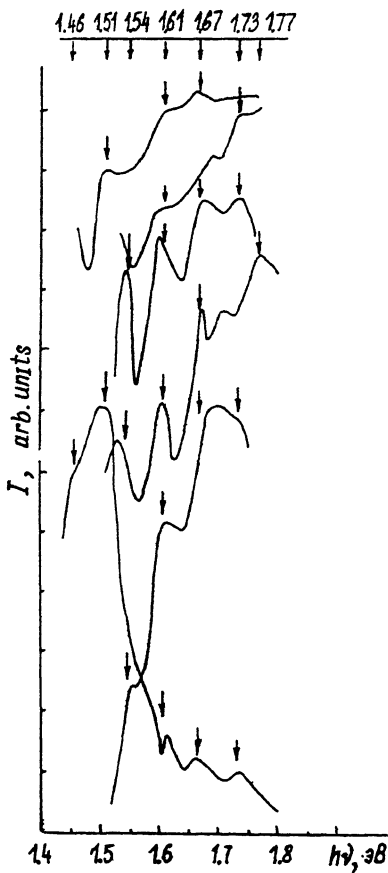


Рис. 3. Тонкая структура спектров ФЛ ПК при  $T = 77$  К. Каждый спектр нормирован на свой абсолютный максимум. Спектры смещены по вертикальной оси относительно друг друга.

с точностью  $\pm 10$  мэВ, несмотря на различия в относительной высоте пиков и глубине модуляции их интенсивности по спектру.

В таблице приведены энергии фотонов, при которых наблюдались максимумы в наших образцах и в более ранних работах. Из таблицы видно, что многие энергии хорошо совпадают, однако некоторые пики как бы пропущены.

Что касается эквидистантности линий тонкой структуры  $\sim 60$  мэВ, то она иногда нарушается появлением дополнительных линий, характерных только для малого числа образцов. Следует отметить, что в отличие от более ранних сообщений, столь выраженная тонкая структура в спектрах ФЛ ПК наблюдалась нами при относительно высокой тем-

Энергетическое положение максимумов тонкой структуры, эВ

Данные работы [4]	Данные работы [7]	Данные работы [8]	Данные настоящей работы
1.45			1.46
1.48			
1.51	1.51		1.51
1.54	1.54	1.54	1.54
1.60	1.60	1.60	1.61
1.63			
1.68	1.67	1.67	1.67
1.74	1.74	1.73	1.73
1.78	1.77	1.76	1.77
1.80		1.84	
1.88		1.90	

ператур 77 К. Кроме того, тонкая структура сохранялась во многих наших образцах после хранения на воздухе в течение 7 недель и не становилась менее выраженной, несмотря на то что образцы подвергались по крайней мере пятикратному термоциклированию в диапазоне температур 300–77 К сопровождавшему процесс измерений. Впрочем, были зарегистрированы и случаи заметного “замывания” пиков тонкой структуры в результате хранения образцов на воздухе. При понижении интенсивности возбуждения на порядок наблюдались лишь незначительные изменения в модуляции пиков по интенсивности, тогда как их энергетическое положение оставалось неизменным.

По нашему мнению, наблюдавшаяся тонкая структура не может быть связана с интерференцией излучения в толще пленки ПК, так как она исчезает при нагреве образцов до 300 К и в результате длительного хранения некоторых образцов на воздухе или термоциклирования. Кроме того, положение максимумов компонент тонкой структуры не зависит от угла регистрации выходящего из пленок ПК излучения (в наших экспериментах угол варьировался от 10 до 80°) и от состояния поверхности образцов — гладкой зеркальной или шероховатой.

Физическая природа тонкой структуры спектров ФЛ может быть связана, по нашему мнению, с тремя основными механизмами: ступенчатым изменением размеров излучающих квантоворазмерных структур [3,4]; квантованием мо-

лекулярных спектров; сложным составом излучающей субстанции в ПК [8].

Объяснение формирования тонкой структуры изменением размеров "нитей" излучающих элементов в ПК кажется нам маловероятным по следующим причинам. Как показывают расчеты [11], для объяснения полосы ФЛ шириной в 300 мэВ размеры излучающих структур должны изменяться всего лишь на 4–5 Å. Трудно представить, чтобы в ПК присутствовали и излучали структуры только из столь узкого диапазона размеров. Если же набор структур достаточно широк, то и полоса ФЛ должна быть значительно шире за счет ее смещения в длинноволновую сторону. В частности, в работе [1] показано, что во всей области от 1000 до 600 нм ФЛ ПК весьма эффективна. Настораживает и тот факт, что тонкая структура "замывается" в результате хранения части образцов ПК при неизменности общего контура полосы ФЛ.

Другое объяснение видимой ФЛ связано с образованием на поверхности ПК сложных химических соединений типа силосена  $\text{Si}_6\text{O}_6\text{H}_3$  [10] или полисиланов. В этом случае излучение ПК обусловлено ФЛ их молекул, а тонкая структура связана с переходами между электронно-колебательными уровнями внутри молекул [2]. Энергетический зазор между электронно-колебательными уровнями молекул порядка 50 мэВ, т.е. близок к наблюдаемому в ПК. Четко выраженная тонкая структура будет наблюдаться в том случае, если на поверхности ПК образовался слой идентичных молекул.

Еще одно объяснение основано на том, что в люминесцирующей субстанции присутствуют молекулы с несколько различным составом и структурой, причем каждый тип молекул имеет свой спектр излучения. Если концентрация молекул разных типов примерно одинаковая, то в результате получается широкая полоса ФЛ. Если же на поверхности ПК происходит образование ограниченного числа типов молекул, то формируется тонкая структура, причем соотношение интенсивностей различных пиков в этом случае связано с концентрацией соответствующих молекул и может изменяться в широких пределах. Образование ограниченного числа типов молекул обусловлено, на наш взгляд, технологическими особенностями получения пленок ПК, однако детали этого процесса до конца еще не выяснены.

Возможны, вероятно, и другие объяснения природы тонкой структуры спектров ФЛ ПК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (№ 94-02-05904а).

## Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046.
- [2] *Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д., Рудь Ю.В.* // ФТП. 1994. Т. 28. С. 493.
- [3] *Suetune I., Noguch N., Yamanishi M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. L494.
- [4] *Аверкиев Н.С., Аснин В.М., Марков И.И., Силов А.Ю., Степанов В.И., Чурилов А.Б., Мокроусов Н.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. С. 657.
- [5] *Tauchet P.M., Peng C., Tsybeskov L.* Workshop "LESi II", Garching, Germany, 1992.
- [6] *Fujivara J., Nishitani H.* // Jap. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. L1763.
- [7] *t'Hooft G.W., Kessener J.A.R.R., Rikken G.L.J.A., Venhuizen A.H.J.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 2344.
- [8] *Rosenbauer M., Fuchs H., Stutzmann M.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 565.
- [9] *Behrensmeir R., Namavar F., Amisola G.B., Otter F.A., Galligan J.M.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 2408.
- [10] *Fuchs H.D., Stutzmann M., Brandt M.S., Rosenbauer M., Weber J., Breitschwerdt A., Deak P., Cardona M.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 8172.
- [11] *Read A.J., Needs R.J., Nash K.J., Canham L.T., Calcott P.D.J., Qteish A.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1232.
- [12] *Багшеев Н.Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л., 1987. 217 с.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
26 апреля 1994 г.