

УДК 535.37;537.311.33

© 1990

АНТИСТОКСОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДА $a-C:H$

В. А. Васильев, А. С. Волков, Е. Мусабеков,
Е. И. Теруков, С. В. Чернышов

Исследована зависимость формы спектров фотолюминесценции пленок аморфного гидрогенизированного углерода от энергии возбуждающих квантов света. Обнаружено антистоксовское крыло излучения при возбуждении в область локализованных состояний. Показано, что это крыло обусловлено рекомбинацией носителей, термически возбуждаемых по локализованным состояниям выше уровня заброса. Анализ температурной зависимости формы антистоксовского крыла позволил оценить градиент обобщенной плотности состояний. Сопоставление полученной величины с крутизной края поглощения привело к представлению о структуре пленок $a-C:H$ как о мозаичной микрзернистой структуре.

Исследование оптических и фотолюминесцентных ФЛ свойств пленок аморфного гидрогенизированного углерода и сплавов $a-Si_{1-x}C_x:H$ с большим содержанием x ($x \sim 1$) показало, что эти материалы структурно сильно разупорядочены. Край поглощения является крайне пологим [1, 2]. Если аппроксимировать его зависимостью (1), то величина ϵ_x составит ~ 300 мэВ. Спектры ФЛ

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/\epsilon_x) \quad (1)$$

отличают большая полуширина $\Delta = 0.7 \div 0.8$ эВ и большой стоксовский сдвиг максимума спектра излучения относительно величины $E_{04} \delta = 1 \div 1.5$ эВ при возбуждении в зону делокализованных состояний [2-7]. Пленки $a-C:H$ характеризуются также высоким значением квантовой эффективности $\eta > 10\%$ [3, 4, 8], температурной стабильностью фотолюминесценции [2-4, 8], постоянством спектра возбуждения вплоть до 5.2 эВ и малым эффективным временем жизни неравновесных носителей заряда $\tau_{eff} \sim 10$ нс [4]. В работах [2-5] авторы делают вывод о реализации в аморфном гидрогенизированном углероде механизма близнецовой излучательной рекомбинации сильно связанных кулоновским взаимодействием или флуктуациями локального потенциала электрон-дырочных пар из мощных хвостов локализованных состояний в щели подвижности.

Настоящее сообщение посвящено первому экспериментальному наблюдению антистоксовского излучения в $a-C:H$. Изучение этого явления приводит к новому представлению о структуре пленок $a-C:H$ как о многофазной микрзернистой системе.

Аморфные пленки $a-C:H$ были получены путем разложения метанаргоновой смеси 10% CH_4 —90% Ar в плазме ВЧ тлеющего разряда на частоте 44 МГц и удельной мощности 0.01 Вт/см². Осаждение осуществлялось на кварцевые подложки при температуре $T = 250$ °С. Толщина пленок 1 мкм. Измерение спектров ФЛ проводилось при помощи дифракционного спектрометра ДФС-12, излучение регистрировалось ФЭУ-62 и корректировалось с учетом спектральной чувствительности аппаратуры.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ $a-C:H$ при возбуждении источниками света с энергией квантов от 1.83 до 3.68 эВ, измеренные при ком-

натой температуре. При энергии возбуждающих квантов $2.9-3.68$ эВ форма спектров практически одинакова и характеризуется следующими параметрами: $h\nu_m = 2.2$ эВ, $\Delta = 0.8$ эВ. Последующее уменьшение энергии

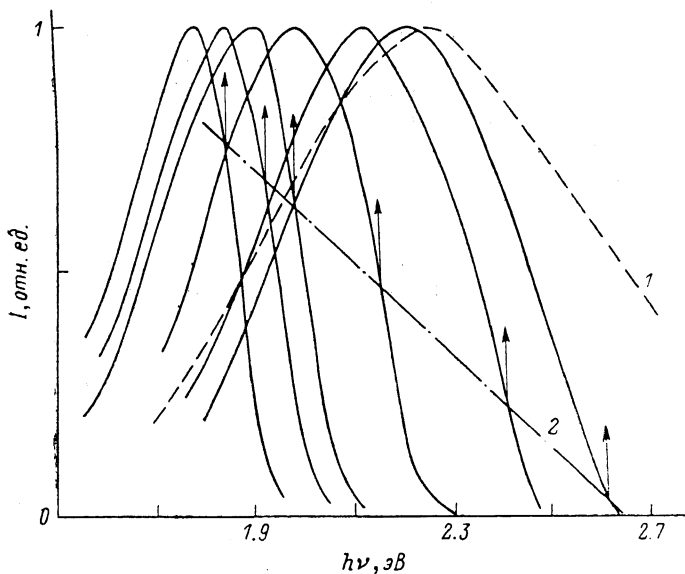


Рис. 1. Спектры ФЛ $a-C:H$ при различных энергиях возбуждающих квантов света $h\nu_{ex}$.

Стрелками показаны $h\nu_{ex}$. 1 — $h\nu_{ex} = 3.68$ эВ, 2 — относительная интенсивность антистоксовского излучения вблизи линии возбуждения.

возбуждающих квантов приводит к деформации спектра за счет обрезания его высокоэнергетического крыла. При этом наблюдаются уменьшение полуширины спектра ФЛ, смещение положения максимума в область

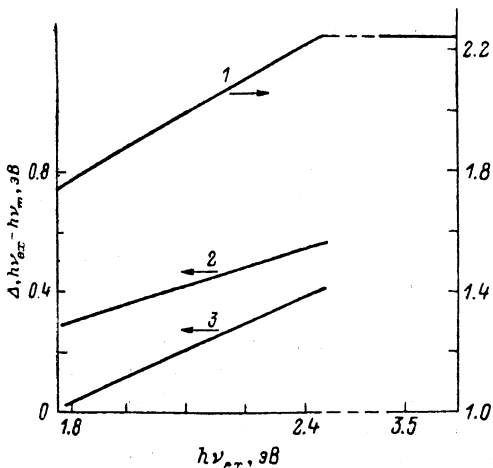


Рис. 2. Зависимости от энергии возбуждающих квантов света положения максимума (1), полуширины (2) и сдвига энергии максимума спектра ФЛ относительно E_{04} (3).

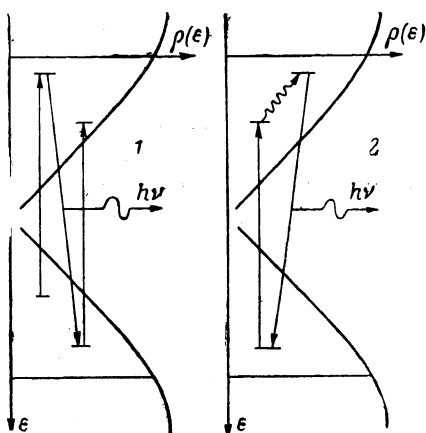


Рис. 3. Возможные механизмы образования антистоксовского крыла излучения в случае междупарной (1) и близнецовой (2) рекомбинации.

меньших энергий и уменьшение энергетической разности $h\nu_{ex} - h\nu_m$ (рис. 2). Зависимость $h\nu_m$ ($h\nu_{ex}$) аналогична приведенной в работе [2].

Новым результатом является обнаружение антистоксовского крыла излучения. На рис. 1 пунктирной линией обозначена относительная амплитуда антистоксовского крыла в зависимости от $h\nu_{ex}$. Наблюдается почти линейный рост амплитуды с уменьшением $h\nu_{ex}$.

Рассмотрим механизм образования данного излучения. С чем может быть связано это крыло? Если это результат междуарной рекомбинации (рис. 3, 1), то относительная амплитуда антистоксовского излучения должна сильно зависеть от интенсивности возбуждения, а эффективное время жизни носителей τ_{eff} должно превосходить τ_{eff} в максимуме спектра ФЛ. Однако нами установлено, что относительная амплитуда антистоксовского излучения не зависит от интенсивности возбуждения в пределах от 10^{18} до 10^{24} фот./см²·с, а кинетика затухания интенсивности антистоксовского излучения при $h\nu_{ex} = 2.14$ эВ не отличается от кинетики затухания интенсивности ФЛ в максимуме стоксовского спектра (рис. 4). Данные по кинетике ФЛ доказывают также, что рассматриваемое крыло не является антистоксовским крылом рамановского рассеяния. Следовательно, наблюдаемое крыло излучения может быть обусловлено лишь близнецовой излучательной рекомбинацией фотоносителей, термически активируемых

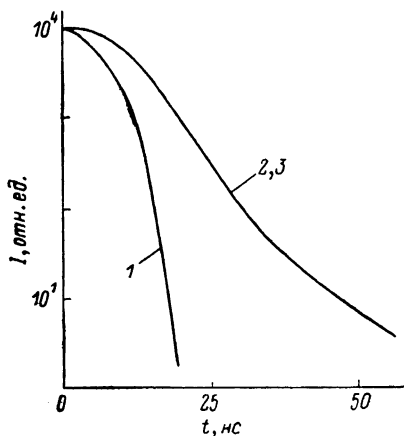


Рис. 4. Кинетика затухания излучения лазера (1), стоксовской (2) и антистоксовской (3) люминесценции.

$h\nu$: 1 — 2.14, 2 — 1.97, 3 — 2.2 эВ.

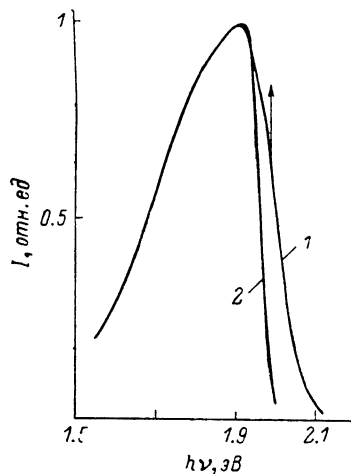


Рис. 5. Спектры ФЛ a-C:H при $T=300$ (1), 77 К (2) и $h\nu_{ex} = 1.96$ эВ.

по состояниям «хвостов» (рис. 3, 2). Температурные измерения подтверждают этот вывод. Охлаждение пленок приводит к подавлению антистоксовского крыла люминесценции (рис. 5).

Наличие антистоксовского излучения может быть использовано для определения формы обобщенного хвоста плотности локализованных состояний.

При гипотетической, не зависящей от энергии плотности, в предположении, что «прыжки» носителей по локализованным состояниям совершаются значительно быстрее, чем их рекомбинация, при слабых уровнях возбуждения распределение фотоносителей по состояниям выше уровня заброса должно определяться только бальцовским распределением

$$n(\epsilon) \sim \exp(-\epsilon/kT). \quad (2)$$

При наличии градиента плотности состояний, например, аппроксимируемого в малом энергетическом интервале экспоненциальным законом вида

$$\rho(\epsilon) \sim \exp(\epsilon/\epsilon_0), \quad (3)$$

распределение фотоносителей и спектральной плотности рекомбинационного излучения в соответствующем спектральном диапазоне будет подчиняться закону

$$I(h\nu) \sim n(\epsilon) \rho(\epsilon) \sim \exp(-\epsilon/kT) \exp(\epsilon/\epsilon_0) \sim \exp[h\nu(1/\epsilon_0 - 1/kT)]. \quad (4)$$

Таким образом, наклон зависимости $\ln I(h\nu)$ антистоксовского крыла позволяет определить характеристическую энергию обобщенного хвоста плотности локализованных состояний ϵ_0 .

На рис. 6 в полулогарифмическом масштабе приведены спектры ФЛ, измеренные при трех температурах и нормированные для удобства сравнения по амплитуде антистоксовского крыла. Анализ показывает, что антистоксовское излучение при всех температурах превосходно описывается экспоненциальным законом (4). Для каждой температуры определен параметр ϵ_0 (мэВ): 76 (300 К), 78.5 (340 К), 76.1 (370 К). Как и следовало ожидать, он оказывается не зависящим от температуры.

Самым неожиданным является тот факт, что полученное значение ϵ_0 в четыре раза меньше величины ϵ_a , определенной по данным измерения края поглощения a -С : Н [7, 8]. Этот парадокс, на наш взгляд, может быть объяснен, если допустить, что изучаемый объект представляет собой неомогенную микрогранулярную структуру, в которой вследствие значительных флуктуаций локального потенциала фотоносители заперты в относительно малых объемах. Каждая «гранула» обладает хвостом плотности состояний, характеризуемым вполне «нормальным» значением $\epsilon_0 \sim 77$ мэВ, которое определяется по антистоксовскому излучению. Однако существует значительный разброс спектра энергий «гранул» (вследствие вариации их состава, типа решетки, эффектов размерного квантования), который и играет решающую роль в формировании крайне пологого края поглощения. При этом форма края не является строго экспоненциальной. Найденная путем экспоненциальной аппроксимации края поглощения величина ϵ_a характеризует масштаб разброса энергетического спектра «гранул» структуры. Этот же масштаб определяет и форму спектра излучения пленки при возбуждении ФЛ квантами света с энергией, превосходящей E_{04} всех «гранул». В этих условиях возбуждаются все гранулы и вследствие разброса энергий максимума ФЛ отдельных «гранул» суммарная полуширина спектра велика $\Delta = 0.8$ эВ. При уменьшении $h\nu_{ex}$ все большая часть «гранул» не возбуждается и суммарный спектр сужается до 0.3 эВ, что практически совпадает с полушириной спектра ФЛ гомогенного a -Si : Н.

Модель мозаичной структуры может объяснить и другие наблюдаемые факты: независимость квантовой эффективности от энергии квантов возбуждающего света, отсутствие фотопроводимости и малые времена высвечивания без привлечения допущения о сильном кулоновском взаимодействии электронов и дырок. При этом, разумеется, необходимо предположить, что размеры «гранул» порядка боровского радиуса локализованных носителей.

Авторы считают приятным долгом выразить признательность Б. И. Шкловскому и С. Д. Барановскому за обсуждение результатов работы.

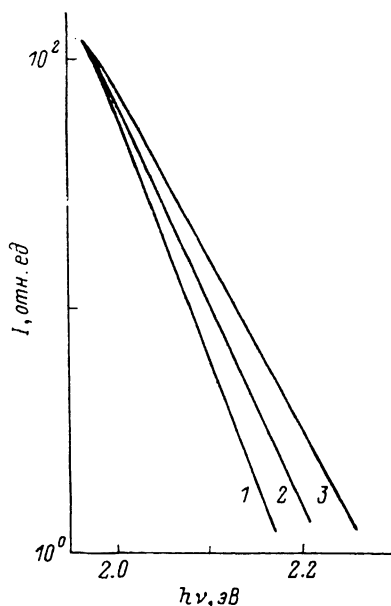


Рис. 6. Спектры антистоксовского излучения при $T=300$ (1), 340 (2), 370 К (3) и $h\nu_{ex}=1.96$ эВ.

- [1] Sotiropoulos J., Weiser G. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1987. V. 92. N 1. P. 95—106.
 [2] Siebert W., Carius R., Fuhs W., Jahn K. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1987. V. 140. N 1. P. 311—321.
 [3] Watanabe I., Inoue M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1983. V. 22. N 3. P. L176—L178.
 [4] Васильев В. А., Волков А. С., Мусабеков Е., Тербуков Е. И. // *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14. № 18. С. 1675—1680.
 [5] Fang R., Song Y., Yang M., Jiang W., Yan K. // *J. Luminescence*. 1988. V. 40—41. P. 905—906.
 [6] Nonomura S., Hattori S., Nitta S. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 64. N 10. P. 1261—1264.
 [7] Kim S. B., Wager J. F. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 19. P. 1880—1881.
 [8] Gonzalez-Hernandez J., Asomoza R., Reyes-Mena A. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 11. P. 1085—1088.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 15 августа 1989 г.