

Передача энергии между нанокристаллами кремния

О. Б. Гусев¹⁾, А. А. Прокофьев, О. А. Маслова, Е. И. Теруков, И. Н. Яссиевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 22 ноября 2010 г.

Показано, что миграция энергии между нанокристаллами кремния в матрице диоксида кремния обусловлена “нерезонансным” диполь-дипольным взаимодействием. Этот процесс эффективен только для части нанокристаллов малого размера из ансамбля нанокристаллов. Особенностью рассмотренного “нерезонансного” диполь-дипольного переноса энергии является то обстоятельство, что каждый шаг сопровождается эмиссией двух оптических фононов. Экспериментально определено время передачи возбуждения для нанокристаллов размером 1.5 нм в ансамбле нанокристаллов с концентрацией 10^{18} см $^{-3}$ и дисперсией размеров 20%. Полученное время 30 мкс находится в хорошем согласии с проведенной теоретической оценкой.

Нанокристаллы кремния (nc-Si) во многих матрицах проявляют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) при комнатной температуре в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра, обусловленную квантово-размерным эффектом. Это открывает реальные возможности использования их в кремниевой оптоэлектронике. Для многих областей применения нанокристаллов кремния важным моментом является миграция возбуждения между нанокристаллами. Этот процесс принято объяснять ферстеровским механизмом передачи энергии экситонов в ансамбле нанокристаллов кремния, находящихся в матрице. Передача энергии между нанокристаллами по механизму Ферстера (диполь-дипольное взаимодействие) была показана для nc-CdSe [1] и nc-Si [2]. Однако количественного описания экспериментальных результатов по миграции возбуждения между нанокристаллами кремния не существовало.

В настоящей работе исследована динамика спектров ФЛ нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния при импульсном возбуждении и время спада ФЛ в зависимости от энергии кванта излучения. Полученные экспериментальные результаты сопоставляются с теоретической оценкой вероятности передачи энергии возбуждения через диполь-дипольное взаимодействие. При этом мы учли, что в ансамбле кремниевых нанокристаллов миграция возбуждения должна сопровождаться эмиссией фононов.

Образцы нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния на кварцевой подложке были получены в Университете Амстердама совместным распылением c-Si и SiO₂ мишней в плазме разряда с радиочастотным источником с последующим отжигом в атмосфере азота при температуре 1200°С. Средний

размер полученных нанокристаллов в ансамбле соответствовал 4 нм, а их концентрация – 10^{18} см $^{-3}$. Дисперсия размеров нанокристаллов в образце была порядка 20%.

Спектры ФЛ нанокристаллов были получены при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337 нм, с длительностью импульса 8 нс и частотой повторений 25 Гц. Регистрация сигнала ФЛ проводилась фотоумножителем при интегрировании во временном окне 50 мкс с различными задержками окна относительно импульса возбуждения. Временное разрешение схемы регистрации – 50 мкс.

Спектры ФЛ в стационарном состоянии были получены при возбуждении нанокристаллов излучением непрерывного GaN-лазера на длине волны 404 нм. Времена жизни ФЛ nc-Si измерялись при возбуждении импульсами длительностью 2 мс этого же лазера. В этом случае временное разрешение схемы регистрации было равно 5 мкс. Все измерения по фотолюминесценции были выполнены при комнатной температуре в линейной области зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности накаивающего излучения.

На рис.1 приведены спектры ФЛ образца со средним размером нанокристаллов 4 нм, полученные при возбуждении импульсным азотным лазером. Как видно из этого рисунка, в спектрах наблюдаются две полосы ФЛ nc-Si. Обычно наблюдаемое невооруженным глазом красное свечение нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния является сложением этих двух полос люминесценции. Полоса ФЛ с максимумом в области 1.6 эВ соответствует рекомбинации электронно-дырочных пар из основных состояний (экситонов) в нанокристаллах. Время спада интенсивности экситонной полосы ФЛ – порядка 100 мкс. Наряду с ней наблюдается полоса излуче-

¹⁾ e-mail: oleg.gusev@mail.ioffe.ru

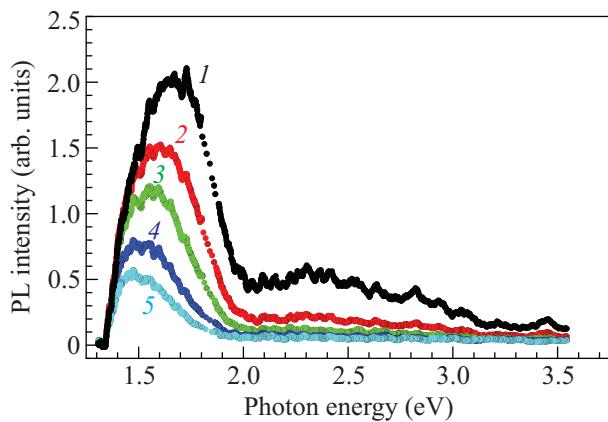


Рис.1. Спектры ФЛ nc-Si, полученные при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337 нм. Задержка регистрации ФЛ относительно времени окончания импульса возбуждения: 1) 25 мкс, 2) 75 мкс, 3) 125 мкс, 4) 175 мкс, 5) 225 мкс

ния с максимумом в области 2.3 эВ и кинетикой спада, находящейся в наносекундном диапазоне [3, 4]. Эту полосу обычно связывают с излучением из дефектных состояний на поверхности кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 [5, 6].

Характерной особенностью спектров на рис.1 является сдвиг максимума полосы экситонной ФЛ в сторону меньших энергий и сужение этой полосы со стороны больших энергий с увеличением времени задержки окна регистрации ФЛ относительно импульса возбуждения. Мы полагаем, что это обусловлено в основном дисперсией размеров нанокристаллов в ансамбле, которая может приводить к “нерезонансной” диполь-дипольной передаче энергии возбуждения от меньших нанокристаллов к большим.

Дисперсия размеров нанокристаллов определяет как спектральную ширину экситонной полосы люминесценции, так и время спада ФЛ по спектру излучения. На рис.2 показан спектр ФЛ нанокристаллов со средним размером 4 нм и зависимость времени спада экситонной ФЛ от энергии излучения. Фотолюминесценция нанокристаллов при этих измерениях возбуждалась лазерным светодиодом GaN. Время спада экситонной ФЛ, показанное на рис.2, получено при описании уменьшения интенсивности ФЛ после импульса возбуждения одноэкспоненциальным спадом. Зависимость времени спада ФЛ, показанную на рис.2, можно получить, используя образцы с различными значениями среднего диаметра нанокристаллов. Однако результаты относительных измерений времени жизни экситонов получаются более точными при использовании ансамбля нанокристаллов одного образца, так как различная температура отжи-

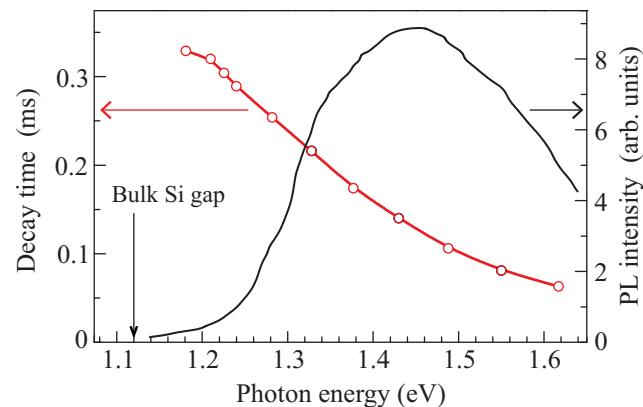


Рис.2. Спектр ФЛ и время спада интенсивности экситонной ФЛ при комнатной температуре в зависимости от энергии излучения ФЛ для nc-Si со средним размером 4 нм

га, используемая для получения различных размеров нанокристаллов, приводит также к различию других параметров структуры (например, концентрации нанокристаллов). Особенно важно это при исследовании переноса энергии возбуждения между нанокристаллами, так как эффективность этого процесса зависит от концентрации и дисперсии размеров нанокристаллов.

На рис.3 показан спад экситонной ФЛ, полученный при энергиях излучения 1.65 эВ и 1.22 эВ, то

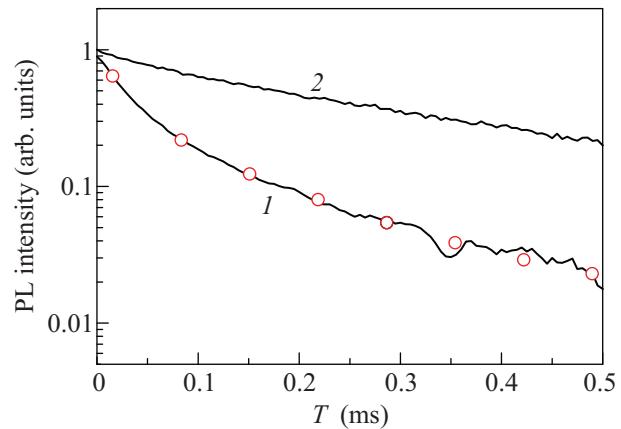


Рис.3. Спад экситонной ФЛ (нормированной), полученный при двух энергиях излучения для образца со средним размером нанокристаллов 4 нм: 1 – при энергии излучения 1.65 эВ; 2 – при энергии излучения 1.22 эВ. Кружками отмечены результаты подгонки по двухэкспоненциальному распаду (1)

есть на краях спектра ФЛ, приведенного на рис.2. Как видно из рис.3, для маленьких нанокристаллов, имеющих энергию оптического перехода 1.65 эВ, наблюдается неэкспоненциальный спад экситонной ФЛ

(зависимость 1). Отметим, что такой спад ФЛ невозможно объяснить наличием безызлучательного канала рекомбинации во всех нанокристаллах этого размера. В таком случае должен был бы наблюдаться экспоненциальный спад интенсивности ФЛ, отражающий полное время жизни экситонов. Таким образом, наблюдаемый на рис.3 неэкспоненциальный спад указывает на то, что только часть нанокристаллов размером 1.5 нм имеет дополнительный канал безызлучательной релаксации.

Естественно предположить, что это происходит в результате передачи энергии от нанокристаллов меньшего размера нанокристаллам большего размера. Обычно спад ФЛ нанокристаллов описывают расщепленной экспонентой с параметром β . Этот параметр уменьшается от 0.9 для больших нанокристаллов до 0.4 для маленьких. Однако мы нашли, что экспериментальная зависимость 1 на рис.3 хорошо описывается двухэкспоненциальным спадом. Это дает возможность определить время передачи возбуждения:

$$I(t) \propto N_1 \exp(-t/\tau_1) + N_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где N_1 и N_2 – число нанокристаллов одного размера в группе, соответственно имеющие и не имеющие возможность передавать энергию возбуждения нанокристаллам большего размера, τ_1 и τ_2 – полные времена жизни экситона в этих группах нанокристаллов. Возможность передачи энергии определяется наличием ближайшего соседа определенного размера. Подгонкой экспериментальной зависимости 1 на рис.3 по формуле (1) мы получили: $\tau_1 = 30$ мкс, $\tau_2 = 140$ мкс. Медленная компонента распада соответствует излучательному времени жизни экситонов, характерному для нанокристаллов размером 1.5 нм (энергия кванта 1.65 эВ) [7, 8]. Быстрая компонента спада экситонной ФЛ с характерным временем 30 мкс определяет время передачи энергии ближайшему нанокристаллу большего размера. Учитывая, что излучательное время жизни одинаково для обеих групп нанокристаллов, получим отношение числа нанокристаллов в этих группах $N_1/N_2 \approx 65/35$. Таким образом, примерно 70% нанокристаллов с энергией излучения 1.65 эВ передают энергию возбуждения находящимся рядом нанокристаллам большего размера. Вероятность передачи возбуждения W_{tr} можно определить из соотношения

$$W_{\text{tr}} = 1/\tau_1 - 1/\tau_2. \quad (2)$$

Полученная по формуле (2) вероятность процесса переноса возбуждения равна $2.6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Для больших нанокристаллов, имеющих энергию излучения 1.22 эВ, спад ФЛ хорошо описывается од-

ноэкспоненциальным спадом с временем жизни экситона 310 мкс (зависимость 2 на рис.3). Отметим, что одноэкспоненциальный спад ФЛ всегда наблюдается также при небольших концентрациях нанокристаллов [9]. Как мы покажем ниже, эти факты хорошо объясняются при учете процесса передачи энергии, обусловленного “нерезонансным” диполь-дипольным взаимодействием между нанокристаллами.

Вычислим вероятность диполь-дипольного взаимодействия между нанокристаллами кремния в SiO_2 и сравним с вероятностью переноса энергии возбуждения, полученной из наших экспериментов. Будем пользоваться упрощенной моделью, в которой каждый нанокристалл характеризуется дипольным моментом, расположенным в центре нанокристалла. Квадрат модуля матричного элемента дипольного момента, соответствующего переходу между основными состояниями локализованных электронов и дырок, можно оценить через время излучательного перехода такой пары:

$$|\langle \mathbf{d} \rangle|^2 = F^2 |\langle v | er | c \rangle|^2 = \frac{3e^2 \lambda^3}{32\pi^3 \alpha c \tau_{\text{rad}} \sqrt{\kappa_{\text{SiO}_2}}}, \quad (3)$$

где F – фактор, определяющий эффект уменьшения локального поля в нанокристалле за счет экранировки, $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$, λ – длина волны излучения нанокристалла, κ_{SiO_2} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость диоксида кремния.

Согласно работе [10], излучательная рекомбинация в нанокристалле происходит с испусканием оптического фонона даже для мелких нанокристаллов. В этом случае выражение (3) определяет квадрат модуля дипольного момента, вычисленного во втором порядке теории возмущений с учетом испускания оптического фонона (переход через виртуальное состояние). Соответственно, процесс переноса возбуждения за счет диполь-дипольного взаимодействия между двумя нанокристаллами должен сопровождаться испусканием двух оптических фононов. Этот процесс возможен только при переносе энергии от меньшего нанокристалла к большему с разницей в энергии экситонов не меньше, чем энергия двух оптических фононов. Схема такого перехода представлена на рис.4.

Вероятность передачи возбуждения между нанокристаллами i и j , центры которых лежат на расстоянии R_{ij} , определяется выражением

$$W_{i \rightarrow j} = \frac{3}{4} \frac{\pi}{(2\pi)^6} \frac{1}{\kappa_{\text{SiO}_2}^3} \frac{\hbar}{\Delta \tau_{\text{rad}}^i \tau_{\text{rad}}^j} \frac{\lambda_i^3 \lambda_j^3}{R_{ij}^6}, \quad (4)$$

где Δ – энергия, характеризующая дисперсию оптических фононов. Так как вероятность перехода быст-

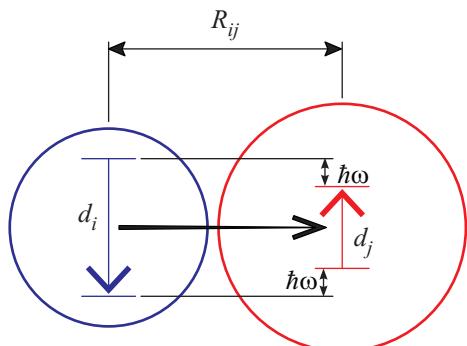


Рис.4. Схема нерезонансного ферстеровского механизма передачи возбуждения между нанокристаллами кремния

ро спадает с увеличением расстояния между центрами нанокристаллов R_{ij} , переходы будут идти только на ближайшего соседа большего размера, допускающего возможность перехода. Энергия оптического перехода экситона в таком нанокристалле должна быть, как минимум, на два оптических фона меньше. Из-за быстрого спада вероятности перехода с ростом расстояния между центрами нанокристаллов размером больших нанокристаллов, на которые происходит передача энергии, ограничен. Таким образом, существует узкая область размеров нанокристаллов, на которые эффективно идут переходы, что позволяет описывать спад ФЛ двумя экспонентами.

Согласно распределению Пуассона, среднее расстояние до ближайшего соседа равно $0.55 \times N^{-1/3}$ при распределении частиц малого размера по сравнению со средним расстоянием между частицами. В нашем случае это расстояние сопоставимо по величине с диаметром нанокристаллов, и распределение ближайшего соседа следует определять методом Монте-Карло. Однако ясно, что основную роль будут играть переходы между соседними нанокристаллами. Для сравнения с экспериментально полученным временем переноса энергии оценим вероятность этого процесса из формулы (4) при энергии оптического перехода 1.65 эВ. Этой энергии соответствуют нанокристаллы размером 1.5 нм. Принимая во внимание, что диполь-дипольный переход сопровождается сдвигом на две энергии оптического фона, размер соседнего нанокристалла должен быть не менее 2.6 нм, то есть он должен иметь энергию перехода не больше 1.5 эВ. Для оценки вероятности перехода мы

взяли: $\varkappa_{\text{SiO}_2} = 3.78$, $\Delta = 10$ мэВ, $\tau_i = \tau_j = 140$ мкс, $\lambda_i = 770$ нм, $\lambda_j = 830$ нм, $R_{ij} = 2$ нм и получили $W_{i \rightarrow j} = 9.7 \cdot 10^3$. Полученное время передачи $1/W_{i \rightarrow j} \approx 100$ мкс находится в удовлетворительном согласии с определенным экспериментально, принимая во внимание, что в нашей упрощенной модели мы пренебрегли распределением зарядов в нанокристаллах, рассматривая их как диполи.

Таким образом, показано, что миграция энергии между нанокристаллами кремния обусловлена «нерезонансным» диполь-дипольным взаимодействием. Особенностью процесса является то обстоятельство, что каждый шаг сопровождается эмиссией двух оптических фононов. Рассмотренный механизм переноса возбуждения оказывается достаточно эффективным и приводит к характерному времени 30 мкс для процесса передачи возбуждения от нанокристаллов размером 1.5 нм в ансамбле нанокристаллов с концентрацией 10^{18} см $^{-3}$ и дисперсией размеров 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента России, программы ОФН РАН «Физика новых материалов и структур», а также грантов Российского фонда фундаментальных исследований.

1. C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, and M. G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. **76**, 1517 (1996).
2. J. Linnors, N. Lalic, A. Galeckas, and V. Grivickas, J. Appl. Phys. **86**, 6128 (1999).
3. A. A. Prokofiev, A. S. Moskalenko, I. N. Yassievich et al., Письма в ЖЭТФ **90**, 856 (2009).
4. E. B. Kaganovich, E. G. Manoilov, I. R. Basyluk, and S. V. Svechnikov, Semiconductors **37**, 336 (2003).
5. J. Martin, F. Cichos, F. Huisken, and C. Borczyskowski, Nano Letters **8**, 656 (2008).
6. L. Tsybeskov, J. V. Vandysh, and P. M. Fauchet, Phys. Rev. B **49**, 7821 (1994).
7. K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi, J. Appl. Phys. **90**, 4761 (2001).
8. O. A. Shalygina, I. A. Kamenskikh, D. M. Zhigunov et al., J. Nanoelectronics and Optoelectronics **4**, 147 (2009).
9. V. Vinciguerra, G. Franzo, F. Priolo et al., J. Appl. Phys. **87**, 8165 (2000).
10. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, and F. Koch, Phys. Stat. Sol. B **215**, 817 (1999).