

Эффект резонансного безызлучательного переноса возбуждения в пористом кремнии на молекулы I₂, сорбированные в порах

К. В. Захарченко, В. А. Караванский*, Г. Е. Котковский, М. Б. Кузнецов, А. А. Чистяков¹⁾

Московский государственный инженерно-физический институт, 115409 Москва, Россия

*Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 февраля 2001 г.

После переработки 21 марта 2001 г.

В пористом кремнии наблюдался эффект резонансного безызлучательного переноса электронного возбуждения на молекулы I₂, сорбированные в поры. С помощью масс-спектрометрической методики показано, что возбуждение йода через механизм резонансного переноса приводит к десорбции сорбированных молекул I₂ с относительно высокими кинетическими энергиями (3–1 эВ).

PACS: 78.55.Nx, 78.66.-w, 79.20.Ds, 81.15.Ch

В процессах релаксации электронного возбуждения в пористом кремнии [1] определяющую роль играет безызлучательная рекомбинация носителей. Действительно, квантовый выход излучательной рекомбинации (фотолюминесценции (ФЛ)) пористого кремния не превышает 3% [2]. Пористый кремний отличается от объемного прежде всего тем, что его структура обладает очень большой удельной поверхностью. Это приводит к тому, что значительно возрастает роль поверхностных процессов безызлучательной рекомбинации, среди которых наиболее эффективна рекомбинация на оборванных поверхностных Si-связях [1], а также захват носителей на поверхностные состояния или ловушки поверхностного SiO-слоя [3]. Возможен пространственный перенос электронного возбуждения между нанокристаллами посредством туннелирования [4, 5]. При высоком уровне возбуждения заметный вклад в рекомбинацию возбужденных носителей начинают также вносить процессы трехчастичной оже-рекомбинации [6].

Известны работы (например, [3]), в которых исследуется влияние сорбированных в поры пористого кремния молекул на процессы излучательной и безызлучательной рекомбинаций. В частности, подробно исследовано влияние поляризуемости физически сорбированных молекул на люминесценцию пористого кремния в экситонной модели. Изучена роль хемосорбции молекул в процессах пассивации поверхности пористого кремния, приводящих к возгоранию люминесценции, и определена роль кулоновских центров адсорбционных комплексов в процессе гашения ФЛ пористого кремния. Исследованы сорбционные

состояния на поверхности пористого кремния. Однако до сих пор остается без внимания такой важный релаксационный процесс, как резонансный перенос электронного возбуждения между нанокристаллами и сорбированными молекулами. В случае существования такого механизма релаксации появляется возможность эффективного непрямого возбуждения сорбированных молекул. Это открывает новые перспективы использования пористого кремния и других нанопористых материалов в получении лазерной генерации, в стимулировании фотопроцессов, а также при создании датчиков, сенсоров, биологических меток.

Целью настоящей работы является изучение возможности резонансного переноса электронного возбуждения между нанокристаллами кремния и молекулами, сорбированными в порах пористого кремния.

Методика эксперимента и образцы. Для решения поставленной задачи в качестве сорбата была выбрана простая модельная молекула йода, поскольку, во-первых, анализ результатов работ [6–10], изучавших люминесцентные свойства йода на различных, в том числе нанопористых, поверхностях показал, что спектр физически сорбированных на поверхности субмонослоев йода значительно уширен и сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром молекулярного кристалла йода. Так, максимум спектра поглощения физически сорбированных молекул йода на поверхности нанопористого кварца находится на 520 нм (то есть его максимум практически совпадает с максимумом спектра поглощения газообразного йода), ширина на полувысоте составляет ~ 150 нм. Поэтому можно ожидать существенного перекрытия спектра поглощения йода, сорбированного на поверхности нанопористого крем-

¹⁾e-mail: chistaa@mail.ru

ния, со спектром люминесценции пористого кремния в области от ~ 400 нм до ~ 650 нм [6–10]. Во-вторых, I_2 не имеет полосы поглощения вблизи $\lambda = 266$ нм (четвертая гармоника неодимового лазера) [7, 8]. Основываясь на результатах работ [6–10], можно с уверенностью сказать, что спектр физически сорбированных субмонослоев йода на нанопористой поверхности не может сдвигаться и уширяться настолько сильно, чтобы оказаться в районе 266 нм, поскольку сдвиг термов молекулярного йода в этом случае составлял бы ~ 2 эВ. В то же время, нанопористый кремний имеет высокий коэффициент поглощения на этой длине волны. Это позволяет использовать излучение с $\lambda = 266$ нм для селективного возбуждения пористого кремния. И, наконец, молекула йода не имеет собственного дипольного момента, что должно свести к минимуму влияние йода, сорбированного в порах нанопористого кремния, на его (кремния) ФЛ [3]. Кроме того, исследования процессов релаксации электронного возбуждения в молекулах йода, сорбированных на различных поверхностях, показали, что вследствие значительного увеличения роли безызлучательной рекомбинации квантовый выход люминесценции сорбированных слоев йода уменьшается и может составлять 10^{-4} – 10^{-5} [7, 8], что на три порядка меньше квантового выхода пористого кремния $\sim 3\%$ [2]. Поэтому в случае возбуждения йода его люминесценцией можно пренебречь на фоне люминесценции пористого кремния.

Методика эксперимента включала в себя лазерно-индуцированную люминесценцию [6, 10] и лазерную десорбционную масс-спектрометрию [7–9]. Для возбуждения пористого кремния в обеих методиках использовался лазер на гранате YAG-Nd³⁺ с генерацией 4-й гармоники ($\lambda = 266$ нм). Длительность лазерного импульса составляла 6 нс.

Люминесцентная методика позволяла исследовать как спектр люминесценции образцов, так и ее временные характеристики. Число лазерных импульсов, необходимых для регистрации и статистической обработки кинетик ФЛ, составляло $\sim 10^2$.

При исследовании процессов лазерно-индуцированной десорбции образец находился в вакуумной камере масс-спектрометра. Наличие времяпролетной базы $L = 31$ см позволяло регистрировать времяпролетные спектры, то есть зависимость амплитуды масс-пика от времени прямого пролета продуктов до ионного источника масс-спектрометра [7–9]. Рабочий вакуум составлял 10^{-8} торр.

В наших исследованиях использованы образцы пористого кремния, полученные анодированием стандартных коммерчески доступных подложек кремния

КДБ-10 в электролите HF(49%):C₂H₅OH в соотношении 1:1 (плотности тока в диапазоне 10–150 мА/см², длительность травления от 3 с до 10 мин, детали процесса получения пористого кремния см., например, в [6, 10]). Непосредственно после приготовления образцы пористого кремния помещались в вакуумную камеру масс-спектрометра или в камеру для сорбции йода. Необходимо отметить, что контроль сорбционных состояний исследуемых образцов [7], осуществлявшийся методом лазерной масс-спектрометрии, показал отсутствие на поверхности и в порах пористого кремния соединений, сорбированных из воздуха.

При проведении масс-спектрометрических исследований сорбция йода проводилась в течение 3–5 мин в условиях вакуума (давление $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ торр) при охлаждении образца до 77 К. Контроль величины сорбированного слоя осуществлялся по люминесценции нанопористого кремния, а также масс-спектрометрическим методом. Сорбция молекул йода для люминесцентных исследований проводилась при нормальных условиях в течение 20–30 ч в закрытом объеме, содержащем насыщенные пары йода, что позволяло создать на поверхности субмонослойные покрытия йода [7]. Специальные масс-спектрометрические исследования показали качественную и количественную идентичность сорбированных покрытий в обоих случаях [7], поверхностная концентрация молекул в которых составляла ~ 0.1 монослоя.

Экспериментальные результаты и обсуждение. В результате сорбции йода спектр ФЛ пористого кремния и зависимость интенсивности его ФЛ от времени претерпели значительные изменения. На рис.1 показаны спектры ФЛ пористого кремния до и после сорбции в атмосфере насыщенных паров I_2 в течение 20 ч. Видно, что спектр сдвинулся в длинноволновую область, а амплитуда уменьшилась в несколько раз. На рис.2 представлены зависимости спада интенсивности ФЛ (I_{PL}) от времени (t), зарегистрированные на $\lambda = 600$ нм. Для плотности мощности лазерного излучения $q < 10^4$ Вт/см² экспериментальные зависимости $I_{PL}(t)$ хорошо приближаются экспонентами вида $I_{PL}(t) = I_{PL}(0) \exp(-t/\tau)$. При $q > 10^4$ Вт/см² заметный вклад в процессы рекомбинации начинает вносить оже-рекомбинация [11] и вид экспериментальных зависимостей перестает быть одноэкспоненциальным. В результате сорбции йода характерное время спада τ ($\lambda = 600$ нм) уменьшилось от 8.5 до ~ 1 мкс. После прекращения процесса сорбции с течением времени в результате естественной десорбции молекул йода происходит восстановление спектра и временных характеристик люминесценции. Полное

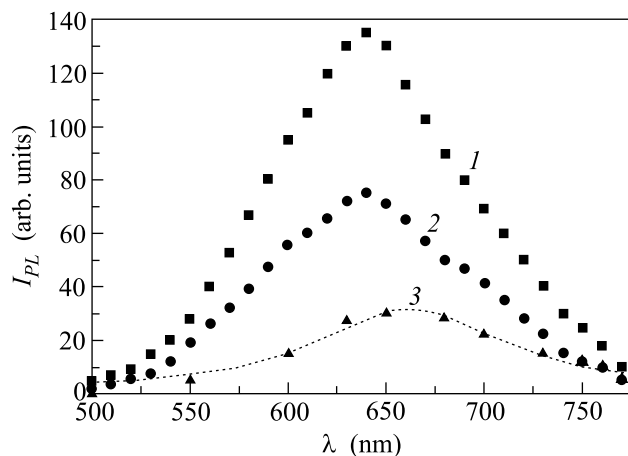


Рис.1. Спектры ФЛ пористого кремния при возбуждении излучением с $\lambda = 266$ нм: 1 – образец пористого кремния до сорбции йода и спустя 2 суток после сорбции, 2 – спустя 4 часа после сорбции, 3 – спустя 20 мин после сорбции

восстановление указанных характеристик до первоначальных значений проходит за $\sim 1-2$ суток. Это говорит о том, что молекулярный йод находится на

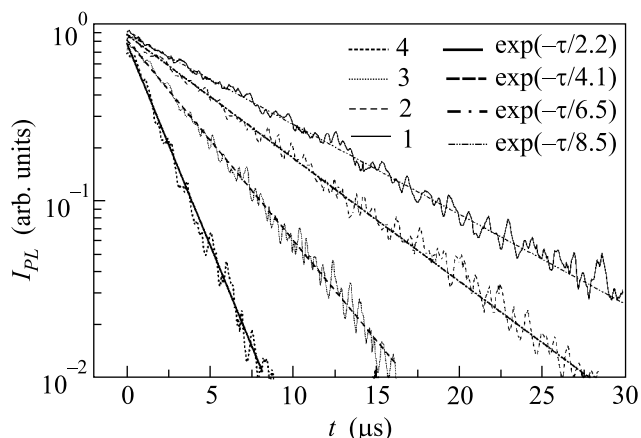


Рис.2. Зависимость интенсивности ФЛ пористого кремния от времени (длина волны возбуждения $\lambda = 266$ нм, $q = 6 \cdot 10^3$ Вт/см²) на длине волны $\lambda = 600$ нм: 1 – образец, не насыщенный йодом, 2–4 – образец через 3, 7 и 90 мин после сорбции йода. Среднеквадратичные отклонения аппроксимационных кривых от экспериментальных зависимостей: 1 – 0.00119, 2 – 0.00048, 3 – 0.00021 и 4 – 0.00025

поверхности в физически сорбированном состоянии и присутствие I_2 в порах вызывает только обратимые изменения фотолюминесцентных свойств пористого кремния.

Факт уменьшения времени спада интенсивности ФЛ пористого кремния в результате сорбции йода ясно свидетельствует о резонансном безызлучательном переносе возбуждения от нанокристаллов на I_2 [12, 13], поскольку спектр поглощения йода существенно перекрывается со спектром люминесценции пористого кремния в области от ~ 400 нм до ~ 650 нм [6–10].

Уменьшение интенсивности люминесценции, вероятно, объясняется уменьшением ее квантового выхода за счет возрастания скорости безызлучательной рекомбинации. Не исключено также некоторое перепоглощение йодом люминесцентного излучения пористого кремния, естественное при указанном перекрытии спектров. Однако вероятность возбуждения йода за счет перепоглощения оказывается значительно (на два порядка) меньше, чем вероятность возбуждения через механизм переноса, поскольку квантовый выход ФЛ пористого кремния не превышает 3% [3].

Резонансный перенос должен приводить к электронному возбуждению I_2 , вследствие чего может происходить как люминесценция йода, так и десорбция йода с поверхности пористого кремния [7–9]. Однако ввиду того, что I_2 имеет очень низкий квантовый выход люминесценции ($10^{-4}-10^{-5}$ [7, 8]) по сравнению с пористым кремнием, наблюдение люминесценции йода затруднено. Поэтому прямым доказательством наличия переноса возбуждения на I_2 явилось наблюдение десорбции I_2 с поверхности пористого кремния вследствие резонансного возбуждения. Был проведен следующий эксперимент. Две части одного образца пористого кремния (время спада интенсивности ФЛ которого без йода составляет 7 мкс на $\lambda = 600$ нм) выдерживались в атмосфере I_2 в течение суток. После чего одна из них подвергалась лазерному облучению в частотно-периодическом режиме ($q \sim 6 \cdot 10^3$ Вт/см², $\lambda = 266$ нм, $\nu = 24$ Гц), число лазерных импульсов составляло ~ 6000 . Затем регистрировались кинетики фотолюминесценции для обеих частей образца (рис.3). Соответствующие времена спада интенсивности ФЛ оказываются 1.2 мкс и 0.5 мкс, то есть у облученной части образца время спада люминесценции увеличилось вдвое по сравнению с необлученной частью. Результаты экспериментов показали, что при воздействии на образец пористого кремния, насыщенного йодом, таким количеством лазерных импульсов, которое необходимо для регистрации и статистической обработки кинетики люминесценции, изменения времени спада люминесценции не происходит в пределах погрешности эксперимента. Увеличение времени спада интенсив-

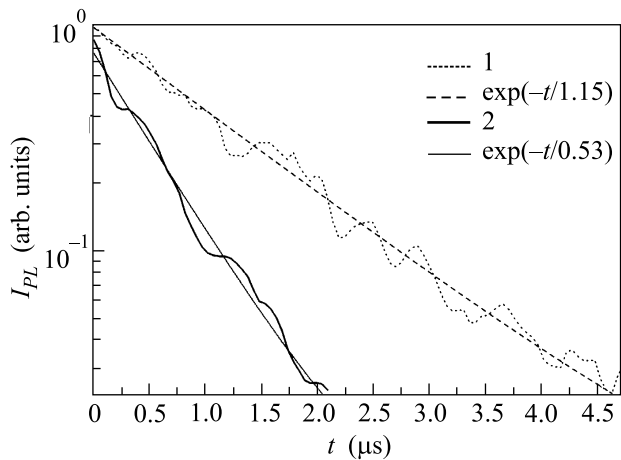


Рис.3. Зависимость интенсивности ФЛ пористого кремния, насыщенного йодом, от времени (возбуждение излучением с $\lambda = 266$ нм, $q = 6 \cdot 10^3$ Вт/см²): 1 – образец, облученный 6000-ми лазерных импульсов, 2 – необлученный образец. Длина волны регистрации $\lambda_{PL} = 600$ нм. Среднеквадратичные отклонения аппроксимационных кривых от экспериментальных зависимостей: 1 – 0.0004 и 2 – 0.0010.

ности ФЛ при длительном лазерном облучении свидетельствует о десорбции йода. Следовательно, лазерное облучение привело к более эффективной десорбции I_2 с поверхности пористого кремния. Поскольку I_2 не поглощает непосредственно излучение с $\lambda = 266$ нм, естественно предположить, что десорбция является результатом возбуждения молекул йода по механизму резонансного переноса.

Для прямого наблюдения и детального изучения процесса такой десорбции были проведены масс-спектрометрические исследования. На поверхность образца пористого кремния, охлажденного до 77 К и находящегося в вакуумной камере масс-спектрометра, сорбировался молекулярный йод. При этом покрытие было эквивалентно покрытию, получаемому в обычных условиях сорбции (в насыщенных парах йода). Режим воздействия, а именно плотность мощности возбуждающего лазерного излучения, подбирался таким образом, чтобы при воздействии не происходило фотодесорбции водорода и кремния [6, 10], и в то же время наблюдался выход йода. Такому режиму отвечало значение $q \leq 2 \cdot 10^4$ Вт/см². Отметим, что такая интенсивность лазерного излучения не приводит к заметному нагреву облученной области. Кроме того, как это было показано в работе [6], при $q = 2 \cdot 10^4$ Вт/см² вклад коротковолновой люминесценции пористого кремния заметно возрастает, так что “синий”

край спектра люминесценции оказывается вблизи 400 нм (~ 3 эВ). Времяпролетный спектр десорбции представлен на рис.4. Кинетическая энергия десорбированных молекул I_2 оказалась аномально высокой (3–1 эВ). Таким образом, прямо наблюдался процесс десорбции молекул йода, вызванный резонансным переносом электронного возбуждения от нанокристаллов к сорбированным молекулам I_2 .

Механизм процесса десорбции схож с описанным ранее в работах [7, 8, 14], когда молекулы I_2 , сорбированные на поверхности нанопористого кварца, возбуждались резонансным лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм, $\lambda = 575$ нм и $\lambda = 640$ нм. Кинетические энергии десорбированных частиц также имели аномально высокие (в сравнении с энергией кванта) значения, различные для различных длин волн возбуждающего излучения [7, 8, 14]. В нашем случае возбуждение в результате безызлучательного резонансного переноса с пористого кремния возможно в широком диапазоне, перекрывающем значения энергии от ~ 3 эВ до ~ 1.6 эВ (отвечающие области перекрытия спектра ФЛ пористого кремния и спектра поглощения I_2). При этом и времяпролетный спектр фотоде-

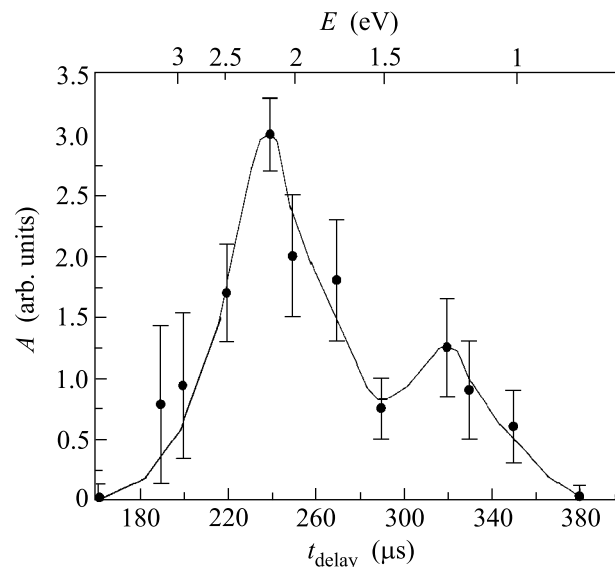


Рис.4. Времяпролетный спектр десорбции I_2 с поверхности нанопористого кремния при возбуждении кремния излучением с $\lambda = 266$ нм, $q = 2 \cdot 10^4$ Вт/см². Кривая проведена для лучшего визуального восприятия спектра и не является результатом аппроксимации

сорбции оказывается шире времяпролетных спектров при резонансном монохроматическом возбуждении I_2 в работах [7, 8, 14]. Сравнение полученных результатов с результатами указанных работ позволяет сде-

лать вывод о том, что десорбция йода с поверхности пористого кремния при непрямом возбуждении хорошо описывается предложенной в [7, 8, 14] моделью, когда электронное возбуждение $\pi_g \rightarrow \sigma_u$ -перехода молекулы йода в ограниченном объеме нанопоры сопровождается франк-кондоновским переходом комплекса молекула – поверхность в состояние с большой потенциальной энергией, что приводит к выделению избытка этой энергии в виде кинетической, то есть десорбции.

Оценки характерного расстояния резонансного переноса (расстояния между донором и акцептором) [12] дали для него значение $R \sim 2$ нм. Полученная величина сравнима с характерным размером нанокристаллов и нанопор.

Итак, в статье описан обнаруженный эффект резонансного безызлучательного переноса возбуждения между нанокристаллами пористого кремния и молекулами йода, сорбированными в поры, причем механизм переноса возбуждения удовлетворительно описывается моделью Ферстера. Экспериментально обнаружена высокоэнергетичная фотодесорбция молекул йода с поверхности нанопористого кремния (при возбуждении только нанопористого кремния), вызванная резонансным безызлучательным переносом между нанокристаллами пористого кремния и молекулами йода.

Исследования были выполнены при поддержке Министерства науки и технологий РФ (проекты # 08-02-48 и # 97-10-73), а также программы Интеграции высшего образования и фундаментальной науки (проект # А0103).

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, et al., *Phys. Rev.* **B45**, 14171 (1992).
3. П. К. Кашкаров, Е. А. Константинова, В. Ю. Тимошенко, *ФТП* **30**, 1479 (1996).
4. М. С. Бреслер, И. Н. Ясиевич, *ФТП* **27**, 871 (1993).
5. Е. Ф. Венгер, Э. Б. Копанович, С. И. Кириллова и др., *ФТП* **33**, 1330 (1999).
6. Ю. А. Быковский, В. А. Караванский, Г. Е. Котковский и др., *ЖЭТФ* **117**, 136 (2000).
7. Г. Е. Котковский, *Лазерная десорбция и фотодиссоциация молекул йода на поверхности объемного и нанопористого кварца* (диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н.), М.: МИФИ, 1999.
8. Yu. A. Bykovskii, A. A. Chistyakov, M. B. Kuznetsov et al., *Laser Physics* **7**, 1063 (1997).
9. Ю. А. Быковский, Г. Е. Котковский, М. Б. Кузнецов и др., *ЖЭТФ* **114**, 114 (1998).
10. Yu. A. Bykovskii, A. A. Chistyakov, V. A. Karavanskii et al., *Laser Physics* **9**, 687 (1999).
11. I. Mihalcescu, J. S. Vial, A. Bsiesy, F. Muller et al., *Phys. Rev.* **B51**, 17605 (1995).
12. Н. Турро, *Молекулярная фотохимия*, М.: Мир, 1967.
13. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, М.: Наука, 1978.
14. Ю. А. Быковский, Г. Е. Котковский, А. А. Чистяков и др., *Письма в ЖЭТФ* **62**, 389 (1995).