

НАБЛЮДЕНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ФОНОННЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.Л.Добряков, В.А.Караванский⁺, С.А.Коваленко*, С.П.Меркулова,
Ю.Е.Лозовик¹⁾

Институт спектроскопии РАН, 142092 Троицк, Московская обл., Россия

⁺ Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

* Университет имени Гумбольдта, D-10117 Берлин, Германия

Поступила в редакцию 6 марта 2000 г.

Исследована динамика разностных спектров пропускания и отражения пленок пористого кремния при фемтосекундном возбуждении ($\tau \approx 50$ фс, $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.34$ эВ) и широкополосном зондировании ($\hbar\omega_{\text{probe}} = 1.6 - 3.2$ эВ) с регулируемой временной задержкой с шагом $\Delta t = 7$ фс между импульсом возбуждения и зондирования. В дифференциальных спектрах пропускания обнаружено существование короткоживущей области фотоиндуцированного просветления в коротковолновой части спектра по отношению к длине волны накачки. Наблюдалось возбуждение когерентных фоннных колебаний, спектр которых соответствует нанокристаллическому кремнию с примесью неупорядоченной фазы. Обнаружено замедление релаксации электронного возбуждения для спектральной области, где амплитуда возбуждения когерентных колебаний максимальна.

PACS: 63.20.-e

Пористый кремний (ПК) привлекает к себе большое внимание благодаря обнаруженному недавно свойству фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции в видимой области спектра [1]. Однако природа и механизм люминесценции в ПК являются предметом дискуссий до сих пор. В качестве объяснения предлагались излучательная рекомбинация с уровней размерного квантования для электронов и дырок в нанокристаллах кремния [1], радиационная рекомбинация с участием поверхностных состояний [2], излучательные переходы в окиси кремния [3] либо в аморфном кремнии, присутствие которого иногда наблюдают в пленках ПК [4].

Анализ экспериментальных результатов по фотолюминесцентным свойствам и их связи со структурой ПК показал [4], что подавляющая их часть может быть удовлетворительно описана участием уровней размерного квантования. Здесь следует отметить два момента, из-за которых эта интерпретация вызывает споры, – во-первых, имеется большой разброс в результатах, получаемых различными исследователями и их можно сравнивать только качественно; во-вторых, отсутствует уверенная идентификация уровней размерного квантования в пористом кремнии. Первое объясняется многопараметрической зависимостью свойств ПК от условий формирования, хранения и исследования, второе – большой дисперсией размеров нанокристаллов в ПК.

В связи со сложностью интерпретации фотолюминесцентных свойств ПК его исследования проводятся очень широким фронтом, включая структурные, оптические и нелинейно-оптические свойства, а также детальное изучение механизмов электрохимического травления. Измерения линейных и нелинейных оптических свойств и,

¹⁾ e-mail: lozovik@isan.troitsk.ru

в частности, нелинейных спектров пропускания и отражения с временным разрешением могут дополнить данные, получаемые из экспериментов по ФЛ. Однако в нелинейно-оптических исследованиях ПК, как и в экспериментах по ФЛ [5], также существует ряд экспериментальных фактов, объяснение которых в рамках только модели размерного квантования вызывает затруднения. К ним можно отнести наличие нескольких быстрых (пикосекундных и субпикосекундных) и медленных (наносекундных и микросекундных) компонент в нелинейных спектрах пропускания, кардинальное различие в характере этих спектров при различных способах накачки [6, 7]. Это указывает на то, что и фотоиндуцированные процессы в ПК имеют, по-видимому, достаточно сложную природу и существенно зависят от условий возбуждения. В целом, объем выполненных исследований нелинейно-оптических и релаксационных свойств еще остается недостаточным для получения полной картины протекания фотоиндуцированных процессов как в ПК, так и в других наноструктурах на основе кремния.

Использование техники накачка – зонд с временным разрешением стало мощным методом для изучения природы возбужденных состояний, их структуры и динамики релаксации [6–10]. Дополнительные возможности может дать использование техники накачка – зонд с применением широкополосного зондирования с фемтосекундным временным разрешением [8–10]. При длительностях импульсов возбуждения меньше половины периода фононных колебаний удастся наблюдать эффекты, связанные, например, с возбуждением когерентных и сжатых фононных колебаний [11], и проследить их спектральную и временную динамику, что может существенно облегчить интерпретацию механизмов релаксации возбуждения в ПК.

В данной работе приводятся результаты исследования динамики фотоиндуцированных спектров ПК, полученных методом накачка – широкополосный зонд (pump-supercontinuum probe technique [8–10]) с высоким временным разрешением. В пористом кремнии наблюдалось возбуждение когерентных фононных колебаний. Спектр когерентных фононных колебаний соответствует нанокристаллическому кремнию с примесью неупорядоченной фазы. Обнаружено замедление релаксации электронного возбуждения для участков спектра, при которых амплитуда возбуждения когерентных фононных колебаний максимальна. Для случая фемтосекундного возбуждения в дифференциальных спектрах пропускания пленок пористого кремния обнаружено существование короткоживущей области фотоиндуцированного просветления в коротковолновой части спектра по отношению к длине волны накачки.

Образцы ПК были получены путем анодирования серийно изготавливаемых для целей микроэлектронной промышленности кристаллических подложек кремния КЭС 0.01 (111). Использовался электролит HF(49%): этанол в соотношении 1:1. Анодирование проводилось в двухкамерной фторопластовой электрохимической ячейке в темноте при плотности тока 40 mA/cm^2 в течении 20 мин со ступенчатым увеличением плотности тока до 100 mA/cm^2 на стадии отрыва пленки от подложки. Отделенная пленка промывалась в этаноле, высушивалась в струе сухого воздуха и закреплялась на диафрагме. Измерения проводились после выдержки в обычных условиях 7–8 месяцев для стабилизации свойств.

Образцы возбуждались фемтосекундными ($\tau \approx 50 \text{ фс}$) оптическими импульсами накачки с энергией фотонов $\hbar\omega_{\text{pump}} = 2.34 \text{ эВ}$ и частотой повторения 2 Гц. Энергия накачки изменялась в пределах 0.4–2.0 мкДж. Диаметр пятна импульса накачки

составлял 150 мкм. Зондирование осуществлялось широкополосным (1.6–3.2 эВ) фемтосекундным импульсом, формируемым частью исходного импульса при прохождении в пластине плавленного кварца. Результирующий спектр регистрировался полихроматором в области длин волн 380–780 нм ($\hbar\omega_{probe} = 1.6 - 3.2 \text{ эВ}$) с фотодиодной матрицей из 512 элементов, обеспечивающей разрешение 1.5 нм. Длительность на полувысоте кросс-корреляционной функции накачка – зонд составляла $\tau_{cc} \approx 70 \text{ фс}$ для всех длин волн зондирующего импульса. Диаметр пятна импульса зондирования составлял 100 мкм. По нашим оценкам, абсолютная погрешность регистрации ΔD_T и ΔD_R не превышала 0.003. Все измерения проводились при комнатной температуре. В процессе эксперимента контролировался стационарный спектр поглощения [10] и никаких необратимых изменений в образцах не наблюдалось. Временная эволюция фотоиндуцированного отклика исследовалась путем изменения задержки между импульсами накачки и зондирования с шагом 7 фс вплоть до 2.5 пс. Полученный сигнал усреднялся по 8 измерениям. Полученные спектры подвергались необходимой временной коррекции. По нашим оценкам, точность проведенной коррекции составила 10 фс. Подробное описание экспериментальной установки и техники обработки результатов измерений можно найти в работах [8–10].

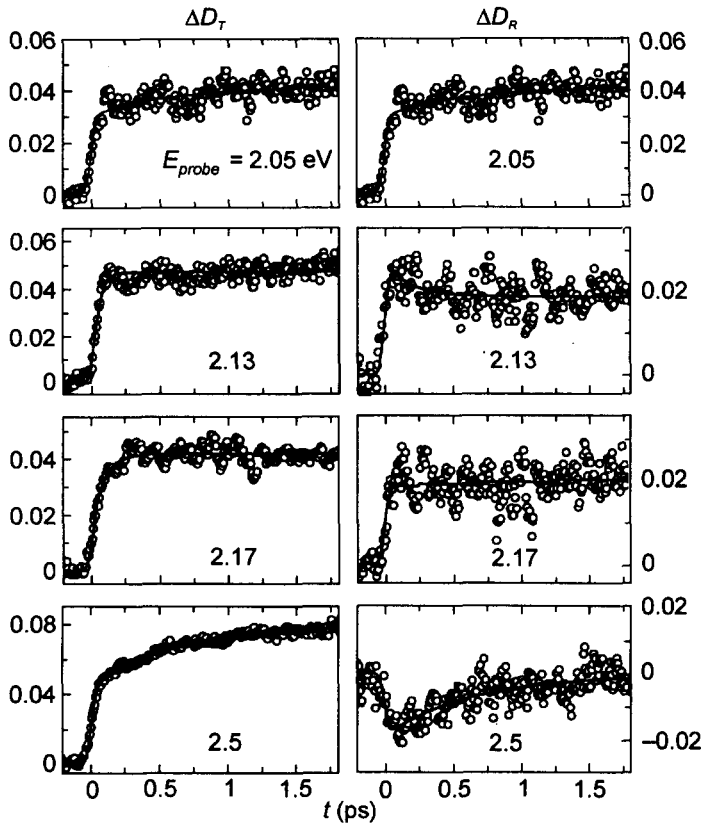


Рис.1. Дифференциальные спектры зависимости оптической плотности ΔD_T (слева) и ΔD_R (справа), от задержки между импульсами накачки ($\hbar\omega_{pump} = 2.34 \text{ эВ}$) и зондирования ($\hbar\omega_{probe} \doteq 2.05, 2.13, 2.15 \text{ и } 2.5 \text{ эВ}$) при комнатной температуре. Крестики – экспериментальные данные, сплошная линия – результаты подгонки двухэкспоненциальной функцией

Конкретно, в эксперименте измерялись дифференциальные спектры оптической плотности пропускания $\Delta D_T = \lg(T^*/T_0)$ и отражения $\Delta D_R = \lg(R^*/R_0)$ пленки ПК (где T^* и R^* – коэффициенты пропускания и отражения в возбужденном состоянии,

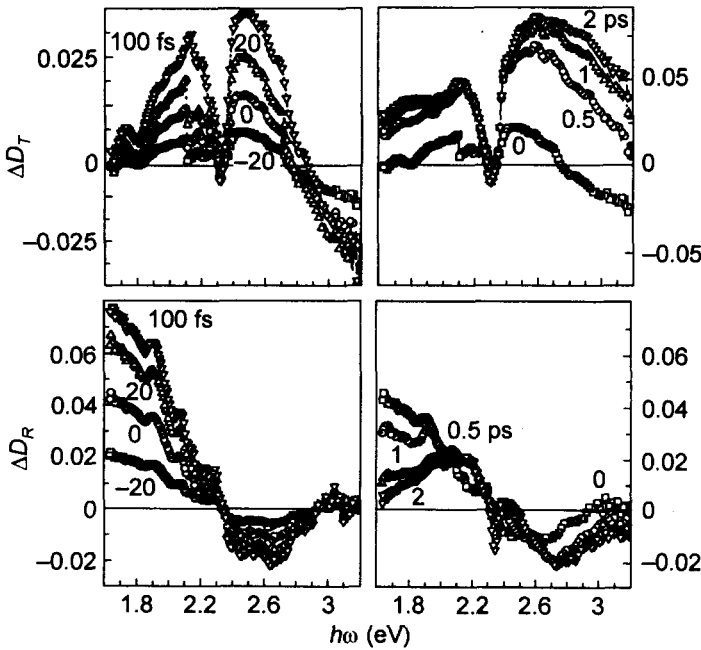


Рис.2. Спектры разностных коэффициентов пропускания ΔD_T и отражения ΔD_R пленки ПК для различных задержек

T_0 и R_0 – в невозбужденном состоянии). Для облегчения анализа весь объем полученной в эксперименте информации $\Delta D_T(\omega, t)$ и $\Delta D_R(\omega, t)$ представлен дальше в виде временных (рис.1) или спектральных (рис.2) зависимостей при фиксированном другом параметре. Для проведения временной коррекции дифференциальных спектров (ΔD_T и ΔD_R) и определения значений скоростей релаксации экспериментальный сигнал $\Delta D_{exp}(\omega, t)$ подгонялся с помощью двухэкспоненциальной функции отклика, в которой быстрые релаксационные процессы характеризовались скоростью $\gamma_1(\omega)$, а более медленные – скоростью $\gamma_2(\omega)$ [10].

Рассмотрим полученные результаты. На рис.1 показана разностная оптическая плотность ΔD_T (левая часть) и ΔD_R (правая часть) в зависимости от временной задержки между импульсами накачки ($\hbar\omega_{pump} = 2.34$ эВ) и зондирования ($\hbar\omega_{probe} = 2.05, 2.13, 2.15$ и 2.5 эВ). Кружками представлены экспериментальные данные, а сплошной линией – результаты подгонки этих данных двухэкспоненциальной функцией [10]. На рис.2 представлены дифференциальные спектры оптической плотности ΔD_T (верхняя часть) и отражения ΔD_R (нижняя часть), для различных временных задержек накачка – зонд. Провал на 2.34 эВ соответствует энергии фотонов накачки. Для получения численных значений скоростей релаксации каждая из 512 кинетик была подогнана двухэкспоненциальной функцией, свернутой с кросс-корреляционной функцией импульсов накачка – зонд [10]. Спектральная зависимость скорости релаксации $\gamma_1(\omega)$ показана на рис.3.

Обнаружено, что разностные спектры пропускания $\Delta D_T(\omega, t)$, (верхняя часть, рис.2), имеют немонотонную спектральную зависимость. Наблюдается низкочастотная область индуцированного поглощения ($\Delta D_T(\omega, t) > 0$), максимум которой соответствует $\hbar\omega \sim 2.5$ эВ, и высокочастотная область индуцированного пропускания ($\Delta D_T(\omega, t) < 0$) с максимумом, расположенным около $\hbar\omega \sim 3.1$ эВ. Видно, что

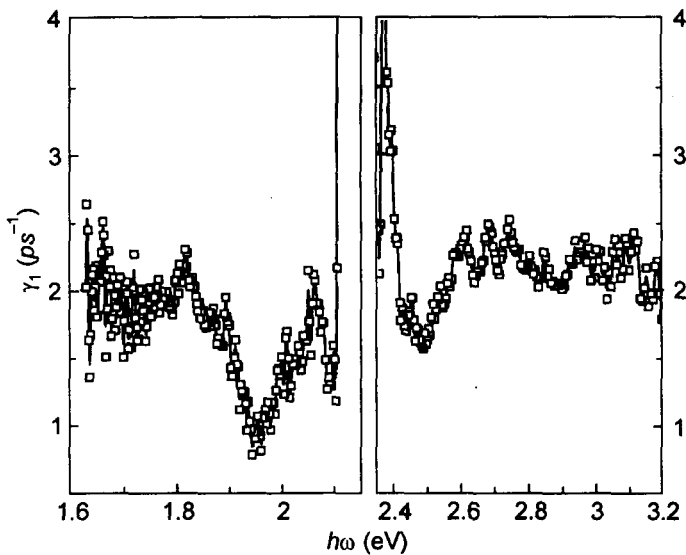


Рис.3. Спектральная зависимость скорости релаксации $\gamma_1(\hbar\omega_{probe})$. Интенсивность накачки $I_{pump} = 10^{11}$ Вт/см² и $\hbar\omega_{pump} = 2.34$ эВ.

индуцированное пропускание быстро релаксирует и за время 500 фс после возбуждения исчезает. Начиная с этого момента, во всей области спектра наблюдается только индуцированное поглощение ($\Delta D_T(\omega, t) > 0$) с максимумом вблизи $\hbar\omega \sim 2.5$ эВ.

Видно также, что спектры отражения $\Delta D_R(\omega, t)$ (нижняя часть рис.2) имеют немонотонную зависимость с $\Delta D_R(\omega, t) > 0$ при энергиях фотона ниже $\hbar\omega_{pump}$ и $\Delta D_R(\omega, t) < 0$ в области выше $\hbar\omega_{pump}$. В области 3.0–3.1 эВ знак дифференциального отражения снова изменяется и $\Delta D_R(\omega, t)$ становится чуть больше нуля. Можно также видеть, что низкочастотная полоса имеет быструю компоненту для частот с $\hbar\omega < 1.9$ эВ, которая за время 500 фс исчезает, и в результате образуется долгоживущая полоса $\Delta D_R(\omega, t) > 0$ с максимумом на 2.1 эВ. Высокочастотная полоса с $\Delta D_R(\omega, t) < 0$ первые 100 фс изменяет только свою амплитуду (максимум в районе 2.5 эВ), а затем в течение 500 фс наблюдается сдвиг полосы в область более высоких энергий (с максимумом в районе 2.8 эВ). При этом амплитуда $\Delta D_R(\omega, t)$ также возрастает. В итоге небольшая область с $\Delta D_R(\omega, t) > 0$ в коротковолновой части спектра в течение 500 фс после возбуждения исчезает (или сдвигается в коротковолновую сторону за пределы области наблюдения). Следует отметить, что именно этой области в спектре дифференциальной оптической плотности соответствует индуцированное пропускание ($\Delta D_T(\omega, t) < 0$), которое исчезает за те же времена. В данной работе рассмотрение будет ограничено наиболее заметными особенностями.

Из рис.2. также можно заметить, что в области около $\hbar\omega_{probe} = 1.95$ и 2.5 эВ происходит замедление релаксации наведенного поглощения, что подтверждается временными зависимостями на рис.1 и спектральной зависимостью быстрой компоненты $\gamma_1(\omega)$ на рис.3 (с вырезанным участком вблизи накачки 2.34 эВ). Скорость релаксации $\gamma_1(\omega)$ практически постоянна во всей спектральной области (2 пс⁻¹), за исключением областей вблизи 1.95 и 2.5 эВ. Такое поведение можно объяснить, если предположить, что в целом наведенное поглощение связано с поглощением на возбужденных носителях имеющих квазинепрерывное расположение энергетических уровней, так как возбуждаются множество разрешенных энергетических переходов

в сложной системе, которую представляет собой пористый кремний – это и нанокристаллы кремния, и остатки продуктов электрохимической реакции, и адсорбат, и локализованные состояния на поверхности. Следует также учитывать, что все эти подсистемы могут взаимодействовать между собой. Что касается областей $\hbar\omega_{probe}$ вблизи 1.95 и 2.5 эВ, для которых наблюдается замедление релаксации, то можно предположить, что они связаны с энергетически обособленными уровнями, время жизни на которых больше. По-видимому, они могут быть приписаны вкладу уровней размерного квантования от селективно возбужденных нанокристаллов кремния. Следует отметить, что положение полос с замедлением релаксации совпадает с соответствующими оранжево-красной (1.95 эВ) и зелено-голубой (2.5 эВ) полосами в известных спектрах фотолюминесценции ПК [5].

В целом временная динамика может быть охарактеризована двумя временами релаксации, более короткими – 1 пс в области 1.95 эВ и 600 фс в области 2.5 эВ, и более длинными – порядка десятков пикосекунд. Более медленная компонента имела приблизительно постоянную скорость 0.06 пс^{-1} , то есть время релаксации составляло 16 пс, что согласуется с ранее опубликованными данными для пористого кремния [6, 7].

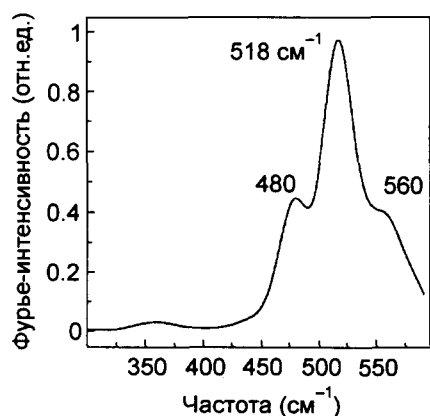


Рис.4. Распределение амплитуды когерентных колебаний в плоскости (частота – энергия фотона). Интенсивность накачки $I_{pump} = 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ и $\hbar\omega_{pump} = 2.34 \text{ эВ}$

Другая важная особенность полученных результатов следует из зависимостей $\Delta D_T(\omega, t)$ и $\Delta D_R(\omega, t)$ от времени при фиксированных $\hbar\omega_{probe}$ на рис.1. Видно, что на фоне экспоненциальной релаксации имеется дополнительная высокочастотная модуляция, характерная для случая возбуждения когерентных фононных колебаний фемтосекундными импульсами [8, 10, 11]. С помощью фурье-анализа разностного фотоиндуцированного отклика $\Delta D_{exp}(\omega, t) - \Delta D_{fit}(\omega, t)$ был получен спектр колебаний для всей области зондирования. Результирующие спектры были скорректированы с учетом свертки наблюдаемого отклика с формой импульсов накачки [9, 10]. Итоговый спектр, усредненный по области зондирования 1.75–2.15 эВ, где эти колебания наиболее ярко выражены, приведен на рис.4. Практически видны два пика, основной максимум соответствует частоте 518 см^{-1} , дополнительный – 480 см^{-1} . Первый из них сдвинут в низкочастотную область от положения линии комбинационного рассеяния кристаллического кремния (521 см^{-1}) и характеризует наличие нанокристаллитов кремния [12], а второй указывает на присутствие разупорядоченной фазы кремния [13]. Наблюдаемые колебания хорошо согласуются с ранее полученными данными [14, 15]. Следует отметить то обстоятельство, что имеется

селективность возбуждения когерентных колебаний по $\hbar\omega$, а именно, максимумы возбуждения когерентных колебаний соответствуют положению полос замедленной релаксации. Это можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу того, что обнаруженное замедление релаксации связано с электронными возбуждениями как в нанокристаллах кремния (518 см^{-1}), так и в неупорядоченной фазе (480 см^{-1}).

Таким образом, впервые в пористом кремнии наблюдалось возбуждение когерентных фононных колебаний. Спектр когерентных фононных колебаний соответствует нанокристаллическому кремнию с примесью неупорядоченной фазы. Обнаружено замедление релаксации электронного возбуждения для участков спектра, при которых амплитуда возбуждения когерентных фононных колебаний максимальна, что позволяет приписать их уровням, локализованным в нанокристаллах кремния в ПК. Для случая фемтосекундного возбуждения в дифференциальных спектрах пропускания пленок пористого кремния обнаружено существование короткоживущей области фотоиндуцированного просветления в коротковолновой части спектра по отношению к длине волны накачки, что может быть важно для применения материала в оптоэлектронике для сверхбыстрых оптических переключателей. Описываемые эффекты представляют значительный интерес также с точки зрения возможных применений для оптического ограничения (медленная компонента 15–20 пс).

Данная работа была частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и Программой “Физика твердотельных наноструктур”.

-
1. A.G.Cullins, L.T.Canham, and P.D.J.Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997); L.T.Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
 2. F.Koch, in *Silicon-Based Optoelectronic Materials*, Eds. M.A.Tischler, R.T.Collins, M.Thewalt, and G.Abstreiter, MRS Symposia Proceedings No. 298, Materials Research Society, Pittsburgh, 1993, p.319.
 3. A.Roy, A.Chainani, D.D.Sarma, and A.K.Sood, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1655 (1992).
 4. S.M.Prokes, *J. Appl. Phys.* **73**, 407 (1993).
 5. H.Koyama and N.Koshida, *Solid State Commun.* **91**, 239 (1994).
 6. V.Klimov, D.McBranch, and V.Karavanskii, *Phys. Rev.* **B52**, R16989 (1995).
 7. P.Maly, F.Trojanek, A.Hospodkova et al., *Solid State Commun.* **89**, 709 (1994).
 8. V.M.Farztdinov, Yu.E.Loikov, Yu.A.Matveets et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3860 (1991); V.M.Farztdinov, A.L.Dobryakov, S.A.Kovalenko et al., *Phys. Rev.* **B56**, 4176 (1997); Yu.E.Loikov, A.L.Dobryakov, S.A.Kovalenko, and N.P.Ernsting, *Phys. Lett.* **A223**, 303 (1996).
 9. S.A.Kovalenko, A.L.Dobryakov, J.Ruthmann, and N.P.Ernsting, *Phys. Rev.* **A59**, 2369 (1999).
 10. A.L.Dobryakov, S.A.Kovalenko, V.Karavanskii et al., *Physica Scripta* **60**, 1999; A.L.Добряков, С.А.Коваленко, Д.В.Лисин и др., *Известия РАН, сер. физическая (в печати)*.
 11. R.Merlin, *Solid State Commun.* **102**, 207 (1997).
 12. *Phonons in Semiconductor Nanostructures*, Eds. J.-P.Leburton, J.Pascual, and C.S.Torres, Kluwer, Dordrecht, 1993; *Light Scattering in Semiconductor Structures and Superlattices*, Eds. D.J.Lockwood and J.F.Young, Plenum, New York, 1991.
 13. A.Roy, K.Jayaram, and A.K.Sood, *Solid State Commun.* **89**, 229 (1994).
 14. D.J.Lockwood, A.Wang, and B.Bryskiewicz, *Solid State Commun.* **89**, 587 (1994).
 15. Md.N.Islam, P.S.Dobal, H.D.Bist, and S.Kumar, *Solid State Commun.* **107**, 43 (1998).