

ОБНАРУЖЕНИЕ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Л.А.Головань¹⁾, А.А.Гончаров, В.Ю.Тимошенко, А.П.Шкуринов,
П.К.Кашкаров, Н.И.Коротеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
физический факультет, и Международный лазерный центр
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 октября 1998 г.

В наноструктурах пористого кремния, подвергнутого термовакuumной обработке, обнаружена эффективная фотолюминесценция в видимом диапазоне с энергией квантов, превышающей энергию квантов возбуждающего излучения. Интенсивность фотолюминесценции была практически одинакова при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире в непрерывном режиме и режиме генерации фемтосекундных импульсов (при равной средней мощности). Полученные результаты могут быть объяснены двухступенчатым каскадным процессом возбуждения фотолюминесценции, при котором происходит оптическая пассивация дефектов типа оборванных связей кремния.

PACS: 72.65.Vh, 78.55.Mb

При электрохимической обработке монокристаллической пластины кремния в растворе на основе плавиковой кислоты на поверхности образца может быть получен пористый слой толщиной до 100 мкм. При определенных режимах формирования слой пористого кремния (ПК) содержит кремниевые нити и кластеры с размером поперечного сечения 1 - 5 нм. Вследствие квантового размерного эффекта ширина запрещенной зоны ПК E_g увеличивается по сравнению со значением, характерным для объема кремния $E_{g0} = 1.1$ эВ (при $T = 300$ К). В таком материале наблюдается эффективная фотолюминесценция (ФЛ) в видимом диапазоне при комнатной температуре (см., например, обзор [1]).

Обычно ФЛ в ПК возбуждается излучением с энергией квантов $h\nu > E_g$. Часть образующихся при этом электронно-дырочных пар связывается в экситоны, излучательной аннигиляцией которых объясняется видимая ФЛ в неокисленном пористом кремнии (ПК) [2]. С этим процессом конкурирует безызлучательная (или излучательная в инфракрасном диапазоне) рекомбинация на поверхностных дефектах, например центрах типа оборванных связей кремния [1, 2]. В свежеприготовленных образцах ПК эти связи частично или полностью пассивированы атомами водорода, что приводит к низкому темпу рекомбинации на поверхностных дефектах [1]. Прогрев ПК в вакууме при температуре свыше 650 К удаляет водород с поверхности нанокластеров, что вызывает появление большого числа оборванных связей кремния. Безызлучательная рекомбинация носителей заряда на этих дефектах становится преобладающей, поэтому видимая ФЛ в таких образцах ПК практически отсутствует [1, 2].

В данной работе экспериментально установлено, что в наноструктурах ПК с высокой плотностью поверхностных дефектов может возбуждаться видимая ФЛ при

¹⁾ e-mail: leo@ofme.phys.msu.su

освещении излучением с энергией квантов $h\nu < E_g$. Обнаруженный эффект объясняется каскадным процессом возбуждения с участием дефектов, уровни которых лежат в запрещенной зоне ПК.

Образцы ПК были получены методом электрохимического травления монокристаллических пластин кремния в растворе HF в этаноле (в отношении 1:2). В качестве подложки применялся кремний *p*-типа с ориентацией поверхности (111) с удельным сопротивлением ~ 1 Ом·см, полученный методом зонной плавки. Были изготовлены два типа образцов ПК, которые формировались в течение 6 мин при плотности тока 30 мА/см² и в течение 3 мин при плотности тока 120 мА/см². Пористости слоев ПК составляли $\sim 70\%$ и 85% . Толщины пористых слоев составляли около 4 мкм. Сразу после приготовления образцы ПК помещались в вакуумную ячейку с рабочим давлением $\sim 10^{-4}$ Па. В экспериментах использовались как свежеприготовленные образцы, так и образцы, подвергнутые термовакуумной обработке при температуре 700 К в течение 45 мин.

Для возбуждения ФЛ применялись излучения N₂-лазера ($\lambda = 337$ нм, $\tau = 10$ нс, плотность энергии импульса 0.5 мДж/см², частота повторения импульсов 100 Гц) и лазера на Ti:сапфире. Последний работал в режимах непрерывной генерации и генерации фемтосекундных ($\tau = 100$ фс) импульсов с частотой следования 100 МГц. Лазер допускал перестройку по длинам волн в пределах $\lambda_{exc} = 755 - 790$ нм [3]. Излучение лазера на Ti:сапфире фокусировалось в пятно диаметром порядка 10 мкм. Интенсивность излучения в обоих режимах могла достигать ~ 10 кВт/см². ФЛ регистрировалась при помощи монохроматоров и ФЭУ (МДР-23 и ФЭУ-136 при возбуждении N₂-лазером и МСД-1 и Hamamatsu R106UH при возбуждении лазером на Ti:сапфире).

Перейдем к изложению результатов экспериментов. При освещении свежеприготовленных образцов излучением N₂-лазера наблюдалась ФЛ в диапазоне 600 - 750 нм для образца с пористостью 70% и 500 - 650 нм для образца с пористостью 85%. В обоих типах образцов термовакуумная обработка вызывала полное гашение ФЛ, возбуждаемой излучением N₂-лазера.

При возбуждении образца ПК с 70%-ной пористостью как свежеприготовленного, так и после термовакуумной обработки излучением лазера на Ti:сапфире наблюдалась ФЛ в видимой области спектра. В первом случае, однако, ФЛ была на несколько порядков менее интенсивной. После же прогрева ПК его ФЛ была видна невооруженным глазом. В тех же условиях для ПК с 85%-ной пористостью слабая ФЛ, наблюдавшаяся для свежеприготовленного образца, пропадала после термовакуумной обработки. Спектры ФЛ ПК с 70%-ной пористостью при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире приведены на рис. 1 и 2. Они представляли собой широкие полосы в интервале длин волн 500 - 600 нм. Как видно из рис. 1, интенсивность и спектр ФЛ были близки в случаях возбуждения в непрерывном и фемтосекундном режимах генерации лазера при равных средних интенсивностях ($I_{exc} = 7$ кВт/см²). В то же время наблюдается сильная нелинейная зависимость сигнала ФЛ от средней интенсивности возбуждения (рис. 2). Заметный сигнал ФЛ фиксировался при I_{exc} , превышающей пороговое значение 4 кВт/см² (вставка к рис. 2).

Как было обнаружено, интенсивность ФЛ ПК существенно зависит от длины волны возбуждающего излучения (рис. 3). В то же время спектральный состав ФЛ

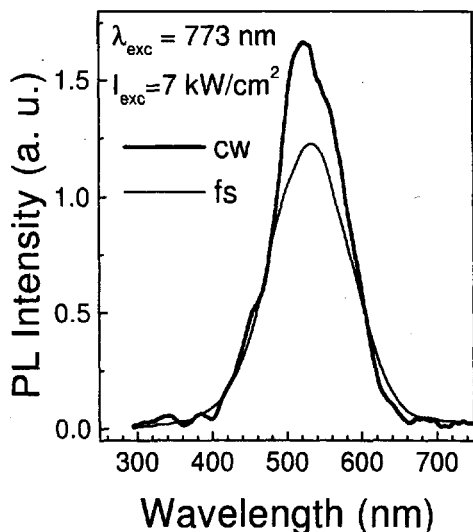


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов ПК при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире в режимах генерации фемтосекундных импульсов и непрерывного излучения с одинаковой средней интенсивностью $I_{exc} = 7 \text{ кВт/см}^2$

изменялся незначительно. Сигнал ФЛ максимальной интенсивности был зафиксирован для длины волны лазерного излучения 770 нм.

Так как при возбуждении ФЛ излучением лазера на Ti:сапфире использовались интенсивные световые потоки, то прежде всего оценим возможные тепловые эффекты. Коэффициент поглощения света с $\lambda_{exc} = 755 - 790 \text{ нм}$ в исследуемых слоях ПК не превышает 10^2 см^{-1} [1]. Поскольку использовались тонкие (4 мкм) слои, подавляющая (до 96%) часть излучения поглощалась в кремниевой подложке. Как было показано в работе [4], нагрев поверхности монокристалла кремния излучением лазера на Ti:сапфире с интенсивностью $\sim 10 \text{ кВт/см}^2$ не превышает нескольких градусов. Следовательно, нагревом слоев ПК со стороны кремниевой подложки можно пренебречь. Учитывая теплопроводность ПК высокой пористости ($1.55 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см К}$ [5]), можно оценить температуру пористого слоя вследствие поглощения в нем лазерного излучения. Согласно таким оценкам, рост температуры не превышает 150 К, следовательно, соответствующее тепловое излучение не может давать существенного вклада в регистрируемый сигнал ФЛ. Дополнительным аргументом против тепловой природы наблюдаемого свечения в ПК является то, что положение максимума полосы ФЛ не зависит от интенсивности возбуждающего излучения (см. рис. 2). Кроме того, с предположением о тепловом излучении не согласуется резонансный характер зависимости интенсивности ФЛ от длины волны излучения (см. рис. 3).

ФЛ, подобная полученной при возбуждении ПК излучением N_2 -лазера, хорошо изучена. Она может быть объяснена радиационной аннигиляцией экситонов, возбуждаемых при межзонном поглощении в кремниевых наноструктурах типа нитей или кластеров, имеющих размеры поперечного сечения порядка 1 - 2 нм [1, 6]. Гашение ФЛ в результате термовакуумной обработки также хорошо соответствует известным из литературы данным [1].

Очевидно, существенную роль в возбуждении ФЛ в термообработанных образцах ПК излучением лазера на Ti:сапфире играют дефекты, обусловленные оборванными связями кремния на поверхности нанокластеров. На это указывает то, что эффек-

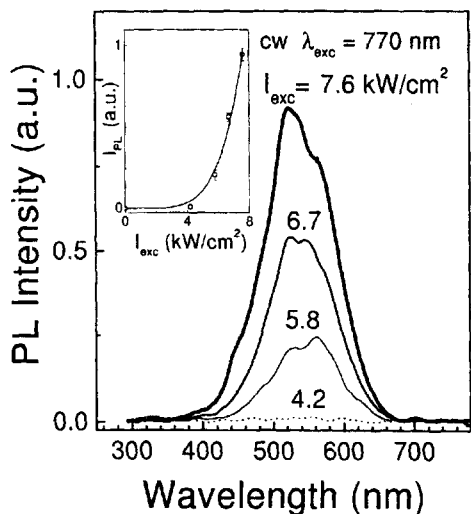


Рис.2. Спектры ФЛ ПК при возбуждении лазером на Ti:сапфире в режиме генерации непрерывного излучения на длине волны 770 нм с интенсивностями от 4.2 до 7.6 кВт/см² (отмечены числами над спектрами). Вставка показывает зависимость интенсивности ФЛ I_{PL} в максимуме полосы от интенсивности возбуждения I_{exc}

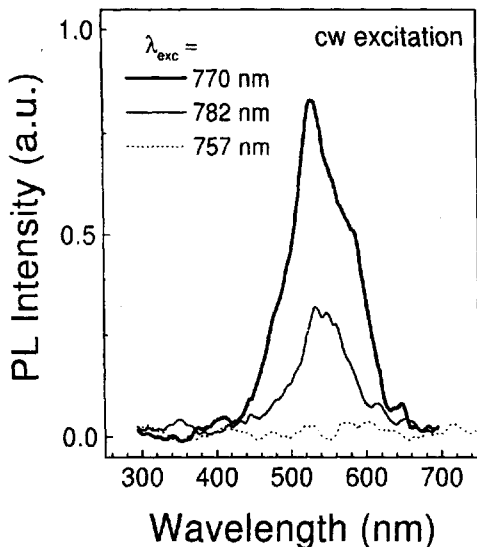


Рис.3. Спектры ФЛ ПК при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире в режиме генерации непрерывного излучения с различными длинами волн: 770 нм ($I_{exc} = 8.2$ кВт/см²), 782 нм ($I_{exc} = 8.2$ кВт/см²) и 757 нм ($I_{exc} = 6.4$ кВт/см²)

тивность ФЛ для прогретых в вакууме образцов заметно повышается. Отметим, что при тех же режимах термообработки в образцах ПК концентрация оборванных связей достигала 10^{18} см⁻³ [7]. По-видимому, наличие уровней дефектов в запрещенной зоне ПК увеличивает вероятность поглощения двух квантов лазерного излучения, что приводит к появлению пары свободных неравновесных носителей заряда. Данный процесс не является двухфотонным поглощением, поскольку интенсивность возникающей ФЛ практически одинакова для фемтосекундного и непрерывного режимов возбуждения (см. рис. 1). Следовательно, интенсивность ФЛ определяется средней интенсивностью лазерного излучения, а не ее пиковым значением в случае накачки фемтосекундными импульсами. Вероятно, имеет место двухступенчатый каскадный процесс с изменением населенностей уровней дефектов в запрещенной зоне ПК. На первом этапе каскадного процесса электрон оптически возбуждается на уровень дефекта и захватывается данным центром. На втором этапе в результате поглощения следующего оптического кванта происходит возбуждение захваченного электрона в зону проводимости.

Процесс каскадного возбуждения ФЛ зависит от длины волны излучения накачки (см. рис. 3). Это может быть обусловлено резонансным механизмом поглощения оптических квантов. С данным предположением согласуется также отмеченное выше отсутствие ФЛ в образцах большей пористости. Действительно, при уменьшении размеров нанокластеров увеличивается ширина запрещенной зоны, а также расстояние между краем зоны и уровнем дефектов [6]. Таким образом нарушаются условия резонансного поглощения. Знание оптимальной длины волны для возбуждения ФЛ

(рис. 3) позволяет оценить энергию перехода валентная зона – уровень дефекта в 1.6 эВ. Максимум в спектре ФЛ соответствует $h\nu \simeq 2.3$ эВ. В предположении об экситонном характере ФЛ, учитывая энергию связи электрона и дырки [6], получаем величину $E_g \simeq 2.5$ эВ.

Дополнительным фактором, определяющим высокую эффективность ФЛ термообработанных образцов ПК при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире является уменьшение темпа безызлучательной рекомбинации на дефектах типа оборванных связей кремния по сравнению со случаем возбуждения излучением N₂-лазера ($h\nu > E_g$). Вероятно, те рекомбинационные центры на поверхности кремниевых наноструктур, на которых происходит безызлучательная рекомбинация при межзонном поглощении, вовлекаются в каскадный процесс возбуждения ФЛ излучением с $h\nu < E_g$. Значительное заполнение уровней этих дефектов электронами при резонансном поглощении снижает вероятность захвата электрона из зоны проводимости, тем самым эти центры исключаются из процесса рекомбинации. Происходит своеобразная *оптическая пассивация* рекомбинационных центров. Одновременным действием механизмов каскадного поглощения и оптической пассивации объясняется резкая зависимость интенсивности ФЛ от интенсивности накачки (вставка к рис. 2).

Таким образом, экспериментально установлено, что при освещении излучением лазера на Ti:сапфире термообработанного в вакууме ПК происходит эффективное возбуждение люминесценции в видимой области спектра. Наиболее вероятной причиной возбуждения фотолюминесценции является резонансный двухступенчатый каскадный процесс с участием дефектов типа оборванных связей кремния. Для выяснения деталей данного процесса требуются дополнительные теоретические и экспериментальные исследования, в том числе измерения с временным разрешением.

Настоящая работа была частично поддержана государственными научно-техническими программами "Поверхностные атомные структуры" и "Физика твердотельных наноструктур". Авторы благодарны Ю.В.Копаеву за обсуждение результатов.

-
1. A.G.Gullis, L.T.Canham, and P.D.J.Calcott, J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).
 2. П.К.Кашкаров, В.В.Каменев, Е.А.Константинова и др., УФН **168**, 577 (1998).
 3. А.А.Ангелуц, Н.И.Коротеев, С.А.Магницкий и др., ПТЭ **8**, 94 (1998).
 4. J.I.Dadap, X.F.Hu, N.M.Russel, et al., IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics **1**, 1145 (1995).
 5. A.N.Obraztsov, H.Okushi, H.Watanabe, and V.Yu.Timoshenko, Phys. stat. Sol. (b) **203**, 565 (1997).
 6. G.C.John and V.A.Singh, Phys. Rep. **263**, 93 (1995).
 7. E.A.Konstantinova, P.K.Kashkarov, and V.Yu.Timoshenko, Phys. Low-Dim. Struct. **12**, 127 (1995).