

УДК 535.3

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НАНОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МИШЕНЕЙ В АТМОСФЕРЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

М. О. Морозов¹, И. Н. Завестовская^{2,3}, А. В. Кабашин^{3,4},
В. Ю. Тимошенко^{1,2,3}

Установлено, что кинетики спада интенсивности фотолюминесценции нанокристаллических кремниевых слоев, формируемых наносекундной лазерной абляцией мишеней из кристаллического кремния в атмосфере гелия, имеют степенной характер с показателем степени от 0.9 до 1.5 в зависимости от температуры и энергии фотонов люминесценции в области 1.4–1.8 эВ, что свидетельствует о рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда, контролируемой процессами диссипативного туннелирования в ансамблях нанокристаллов кремния в субоксидной матрице.

Ключевые слова: фотолюминесценция, экситон, нанокристаллы, кремний, лазерная абляция.

Введение. В то время, как монокристаллический кремний (с-Si) остается основным материалом микроэлектроники и солнечной энергетики, в последние годы активно исследуются нанокристаллы кремния (nc-Si) в связи с перспективой их применения в фотонике [1, 2] и биомедицине [3, 4]. В отличие от с-Si разные формы nc-Si способны люминесцировать в видимом и инфракрасном диапазонах [5, 6] и потому представляют большой практический интерес [2]. Однако, несмотря на эффективную фотолюминесценцию (ФЛ) nc-Si при комнатной температуре, ее механизмы еще до конца непонятны

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы 1, стр. 2.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

³ НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31; e-mail: INZavestovskaya@mephi.ru.

⁴ Aix-Marseille University, CNRS, UMR 7341 CNRS, LP3, Campus de Luminy, Case 917, F-13288, Marseille Cedex 9, France.

[5–7]. Четкая идентификация происхождения ФЛ осложняется тем, что разные методы изготовления, процедуры обработки и средства исследования образцов nc-Si могут приводить к различным особенностям ФЛ свойств.

Среди различных методов получения nc-Si лазерная абляция (ЛА) представляет собой один из “чистых” методов синтеза наноматериалов [8, 9]. Способ заключается в распылении твердой мишени интенсивным лазерным излучением, в результате чего происходит выброс ее составляющих и образование кластеров нанометровых размеров, которые затем могут быть закреплены на подложке и/или диспергированы в жидкости [9–11]. Одним из плюсов такого подхода является возможность избежать нежелательных примесей, что обеспечивает чистоту конечного продукта. Это позволяет использовать кремний в биомедицине, в частности, при визуализации раковых клеток и опухолей, а также в качестве сенсibilизаторов для фотодинамической терапии и гипертермии [3].

Целью нашей работы являлось экспериментальное исследование спектров и кинетики спада интенсивности фотолуминесценции nc-Si, полученных методом лазерной абляции мишеней c-Si в атмосфере инертного газа при различных температурах.

Методика эксперимента. Слои nc-Si, на подложках c-Si, были получены наносекундной ЛА пластин c-Si по методике, изложенной в работе [11]. Средняя толщина слоев составляла 1.5 мкм. Анализ морфологии с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (см. рис. 1) и методами инфракрасной спектроскопии (см. [11]) показал, что образцы содержат nc-Si с размерами от 2 до 10 нм, разделенные фазой субоксида кремния.

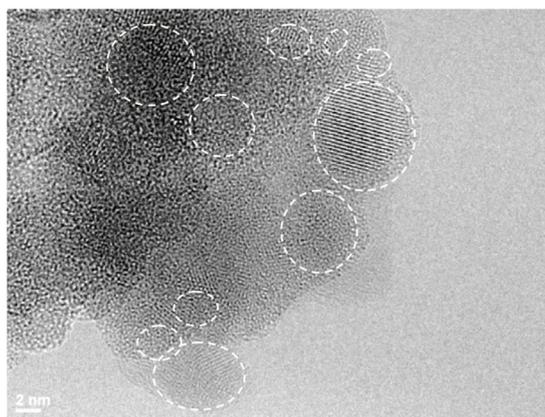


Рис. 1: ПЭМ изображение фрагмента образца nc-Si. Пунктиром выделены области расположения nc-Si.

Фотолюминесценция образца возбуждалась наносекундным излучением лазера на парах меди с длиной волны 511 нм, длительностью импульсов 10 нс и частотой следования 15 кГц. Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 1 мм, максимальная интенсивность излучения на образце составляла 1 Вт/см². Для регистрации спектров ФЛ использовался монохроматор SOLAR TII ms3504i в геометрии Черни–Тернера и ПЗС камеры PROSCAN HS 101H. В случае измерения кинетик ФЛ использовался монохроматор МДР-12 и фотоэлектронный умножитель фирмы Hamamatsu H9858-20, сигнал с которого оцифровывался с помощью осциллографа с полосой пропускания 350 МГц. Время отклика системы регистрации составляло порядка 10 нс. Эксперименты проводились на воздухе при температуре 300 К, а также в вакуумной ячейке гелиевого криостата замкнутого цикла “Advanced Research Systems” в диапазоне температур от 30 до 300 К.

Результаты и их обсуждение. Спектры ФЛ образца аблированного слоя (ab-Si) представляли собой широкие полосы в диапазоне длин волн 600–1100 нм (энергии фотонов 1.13–2.07 эВ). На рис. 2 представлены типичные спектры ФЛ образцов ab-Si при различных температурах. Видно, что максимум спектра ФЛ приходится на 900 нм (1.38 эВ) при всех исследуемых температурах. При понижении температуры наблюдался рост интенсивности ФЛ.

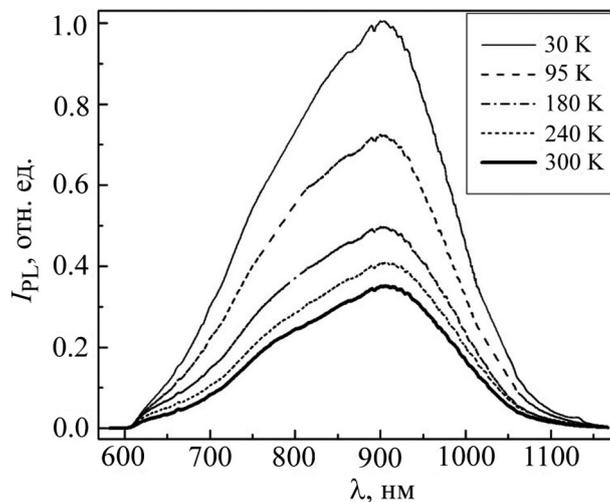


Рис. 2: Спектры ФЛ образца ab-Si при различных температурах.

Наблюдаемая широкая полоса ФЛ может быть приписана экситонам в нанокристаллах кремния с широким распределением по размерам [5, 6]. Положение максимума полосы и ее достаточно большая ширина порядка 1 эВ свидетельствуют о возмож-

ном вкладе экситонных переходов как в объеме нанокристаллов, так и на их границе с субоксидным слоем, где ожидается доминирование экситонов, локализованных на кремний-кислородных связях [7]. Измерения спектров ФЛ *ab*-Si при возбуждении светом различной интенсивности выявили практически линейный характер зависимости интенсивности ФЛ (I_{PL}) от интенсивности накачки. Это свидетельствует в пользу преимущественного вклада рекомбинации экситонов в объеме нанокристаллов, а также о незначительном вкладе процессов оже-рекомбинации.

Наблюдаемое температурное тушение ФЛ хорошо описывается активационным законом Аррениуса:

$$I_{PL} = C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_a – энергия активации температурного тушения ФЛ, k – постоянная Больцмана, C – некоторая константа. Анализ зависимостей показал, что величина энергии активации составляет порядка 10 мэВ. С одной стороны, в рамках модели синглет-триплетного расщепления экситонных состояний это может указывать на соответствующие значения энергий обменного взаимодействия [7]. С другой стороны, величина E_a может соответствовать высоте энергетических барьеров, отделяющих носители заряда в кремниевых нанокристаллах от центров безызлучательной рекомбинации в окружающем субоксиде кремния [11].

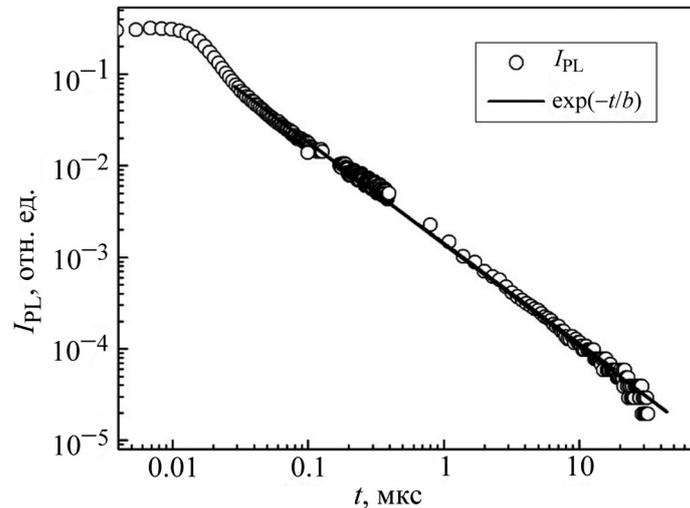


Рис. 3: Кинетика спада интенсивности ФЛ при температуре 30 К на длине волны 750 нм для образца *ab*-Si после возбуждения лазерным импульсом. Линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных по формуле (2) с параметром $b = 1.1$.

Для получения дополнительной информации о природе излучающих состояний были проведены измерения кинетики спада интенсивности ФЛ после окончания возбуждающих лазерных импульсов. На рис. 3 показана типичная кинетика ФЛ, измеренная в широком диапазоне времен. Видно, что, начиная с 20 нс, данная зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией:

$$I_{\text{PL}}(t) = A \cdot t^{-b}, \quad (2)$$

где показатель степени b характеризует скорость спада интенсивности ФЛ, а A – некоторая константа.

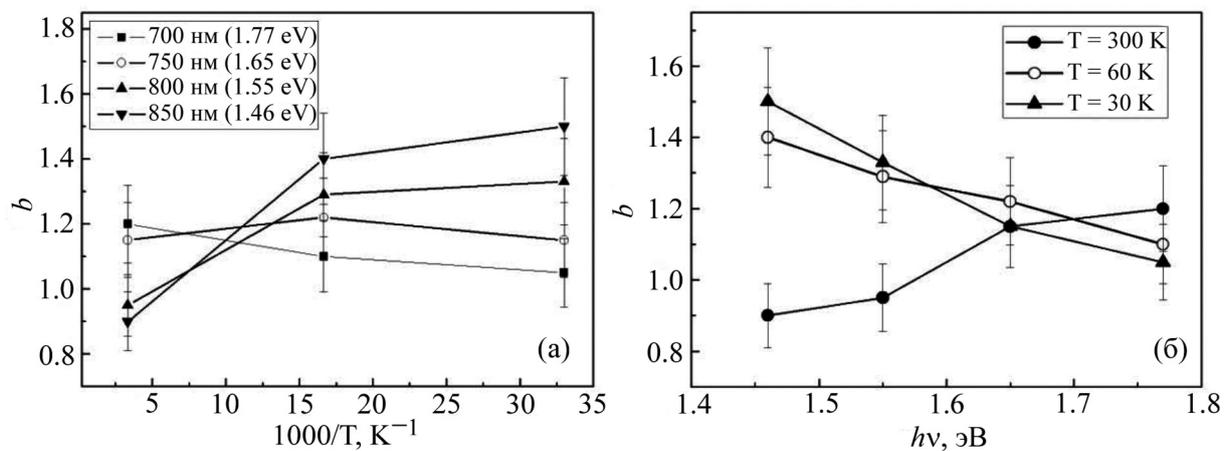


Рис. 4: Зависимости показателя b от обратной температуры для различных длин волн ФЛ (а) и от энергии фотонов ФЛ при различных температурах (б).

Аппроксимация кинетики спада ФЛ при различных температурах и длинах волн по формуле (2) позволила найти значения показателя степени b , которые представлены на рис. 4. Видно, что для ФЛ на больших длинах волн (меньших энергиях фотонов) наблюдается рост величины b с понижением температуры, а для более коротких длин волн наблюдается обратная тенденция (рис. 4(а)).

Отметим, что кинетики спада интенсивности ФЛ в слоях плотно упакованных нанокристаллов кремния в матрице оксида кремния хорошо описываются функцией так называемой растянутой экспоненты со средними временами жизни от 2 до 20 мкс [12], которые близки к синглетным временам жизни экситонов в нанокристаллах кремния [5, 6], а степень “растянутости” указывает на процессы миграции экситонов между нанокристаллами. Наблюдение степенного характера спада кинетики ФЛ нанокристаллов кремния в слоях ab-Si, по-видимому, нельзя объяснить только миграцией экситонов, а

ее температурные зависимости, скорее всего, указывают на термоактивированные процессы туннелирования.

Данные рис. 4 свидетельствуют, что для кинетики спада ФЛ на больших длинах волн (меньших энергий фотонов) имеет место рост величины b с понижением температуры. В то же время при температурах ниже температуры жидкого азота четко наблюдается снижение величины b с ростом энергий квантов ФЛ (рис. 4(б)).

Для объяснения полученных результатов необходимо учесть, что экситоны могут мигрировать из нанокристаллов меньших размеров в большие. В общем случае возможны три процесса, которые влияют на рекомбинацию носителей в наночастицах кремния, а именно: 1) процесс излучательной аннигиляции синглет-триплетных экситонов в месте их появления в нанокристаллах; 2) миграция экситонов из меньших нанокристаллов в большие посредством туннелирования и 3) безызлучательная рекомбинация на дефектах в окружающем субоксиде. Последний процесс обычно требует тепловой активации, и, по-видимому, доминирует при комнатной температуре. Процессы 1 и 2 также могут иметь тепловую активацию. Возможно, с этим и связаны слабые температурные зависимости, которые наблюдаются в крупных нанокристаллах, в то время как в коротковолновой части спектра (обусловленной нанокристаллами меньшего размера, из-за квантоворазмерного эффекта) температурная зависимость кинетики спада интенсивности ФЛ практически отсутствует.

Степенной характер кинетики спада интенсивности ФЛ и ее зависимости от температуры могут свидетельствовать о процессах туннелирования составляющих экситоны носителей заряда в соседние более крупные нанокристаллы и на электронные состояния в окружающем их субоксиде кремния, что сопровождается потерями энергии, т.е. представляет диссипативное туннелирование [13]. Данные процессы неизбежно будут приводить к пространственному разделению носителей заряда, а значит – к зависимости вероятности рекомбинации от времени. Тот факт, что в исследуемых слоях ab -Si для больших длин волн ФЛ, соответствующих рекомбинации в более крупных нанокристаллах, наблюдаются более быстрые кинетики спада (большие величины b) хорошо объясняется меньшей степенью локализации волновой функции носителей заряда, что будет способствовать туннелированию.

Таким образом, в проведенных экспериментах установлено, что слои кремниевых нанокристаллов, получаемых лазерной абляцией кремния в атмосфере гелия, обладают ФЛ в области 600–1100 нм с максимумом спектра на длине волны 900 нм, форма спектра которой слабо изменяется с понижением температуры от 300 до 30 К. Была про-

изведена оценка энергии активации тушения ФЛ, которая составила порядка 10 мэВ, что указывает на малые значения энергетических барьеров, ограничивающих носители в слоях кремниевых нанокристаллов в матрице субоксида кремния. Обнаружено, что кинетики спада интенсивности ФЛ нанокристаллов кремния в интервале времен от 20 нс до 10 мкс подчиняются степенной зависимости с показателем порядка 1. Полученные данные указывают на влияние процессов диссипативного туннелирования на рекомбинацию носителей заряда в ансамблях лазерно-аблированных нанокристаллов кремния.

Авторы выражают благодарность А. Перейра (Университет Лиона) за помощь в приготовлении образцов лазерно-аблированных слоев. Работа была поддержана проектом Минобрнауки РФ (госзадание № 16.2969.2017/4.6).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Handbook of Silicon Photonics* Ed. L. Vivien, L. Pavesi (CRC Press, Boca Raton, 2013).
- [2] Zh. Yuan, A. Anopchenko, N. Daldosso, et al., Proc. IEEE **97**, 1250 (2009).
- [3] A. V. Kabashin and V. Yu. Timoshenko, Nanomedicine **11** (17), 2247 (2016).
- [4] L. A. Osminkina and V. Yu. Timoshenko, Mesoporous Biomater **3**, 39 (2016).
- [5] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, et al., J. Lumin. **57**, 257 (1993).
- [6] M. L. Brongersma, P. G. Kik, A. Polman, et al., App. Phys. Lett. **76**(3), 351 (2000).
- [7] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, et al., Phys. Rev. Lett. **82**(1), 197 (1999).
- [8] A. V. Kabashin and M. Meunier, J. Appl. Phys. **94**, 7941 (2003).
- [9] A. V. Kabashin and M. Meunier, *Laser ablation-based synthesis of nanomaterials*. Recent advances in Laser Processing Material, Ed. J. Perriere, E. Millon and E. Fogarassi (Elsevier, Amsterdam, 2006), pp. 1–36.
- [10] K. Abderrafi, M. Gongalsky, R. Abarques, et al., J. Phys. Chem. C, **115**, 5147 (2011).
- [11] M. B. Gongalsky, A. Pereira, A. A. Manankov, et al., Scientific Reports **6**, 24732 (2016).
- [12] V. Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko, O. A. Shalygina, et al., J. Appl. Phys. **96**, 2254 (2004).
- [13] N. G. Kelkarab, D. Lozano, G. Edgar, and J. Patiñoa, Annals of Physics **382**, 11 (2017).

Поступила в редакцию 20 ноября 2017 г.