

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ю. В. Рябчиков, Э. М. Азметов, Л. А. Осминкина, Е. А. Константинова,
П. К. Кашкаров

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: yuri_r@vega.phys.msu.ru

Исследовано влияние адсорбции акцепторных молекул диоксида азота, парабензохинона и донорных молекул пиридина на оптоэлектронные свойства микропористого кремния. Обнаружено адсорбционно индуцированное гашение фотолюминесценции микропористого кремния, сдвиг положения максимума спектра и уменьшение времени релаксации сигнала фотолюминесценции. Полученные данные объясняются в рамках модели излучательной рекомбинации экситонов в кремниевых нанокристаллах в слоях пористого кремния, учитывающей формирование на поверхности нанокристаллов анион- и катион-радикалов соответствующих молекул.

Введение

Обнаружение люминесценции в пористом кремнии (ПК) при комнатной температуре в видимой области спектра [1] вызвало огромный поток публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств данного материала [2–4]. ПК состоит из связанных между собой нанокристаллов, размеры которых варьируются от единиц до сотен нанометров в зависимости от условий формирования [5]. Данная структурная особенность обуславливает значительную удельную поверхность ПК и как следствие высокую чувствительность к воздействию окружающей среды. С одной стороны, это затрудняет его использование для создания эффективных светоизлучающих устройств, однако, с другой стороны, открывается перспектива применения ПК для создания селективных и высокочувствительных газовых сенсоров [4].

В настоящее время накоплен обширный материал по изучению влияния диэлектрических сред на излучательные характеристики ПК [6–8]. Однако лишь незначительная часть работ посвящена исследованию влияния адсорбции молекул, проявляющих донорные и акцепторные свойства, на оптоэлектронные свойства кремниевых нанокристаллов в слоях ПК.

Было показано, например, что адсорбция молекул диоксида азота приводит к росту концентрации свободных носителей заряда и дефектов (спиновых центров) в ПК. Предложены различные модели, описывающие взаимодействие данных молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов [4, 9].

В работе [6] было изучено взаимодействие молекул тетрацианэтилена ($C_2(CN)_4$) с поверхностью нанокристаллов кремния, приводящее к гашению фотолюминесценции (ФЛ) ПК. Отметим, что ФЛ в ПК обусловлена излучательной аннигиляцией эк-

ситонов, возможность существования которых при комнатной температуре подтверждается как экспериментальными фактами [6–8], так и теоретическими расчетами [10]. Эффект гашения ФЛ в [6] объясняется образованием комплексов $[C_2(CN)_4]^-$, разрушающих своими кулоновскими полями экситоны в ПК. Однако до сих пор неясно, является ли данный механизм воздействия на излучательные процессы в ПК универсальным, т. е. свойственным и другим молекулам, проявляющим акцепторные или донорные свойства при адсорбции на поверхности полупроводников.

Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния на ФЛ ПК адсорбции молекул диоксида азота (NO_2), парабензохинона ($C_6H_4O_2$) и пиридина (C_5H_5N), образующих на поверхности нанокристаллов кремния отрицательно и положительно заряженные комплексы соответственно.

Методика эксперимента

В работе исследовались свежеприготовленные образцы микро-ПК, сформированные на подложках (100) монокристаллического кремния (с-Si) p -типа с удельным сопротивлением $\rho = 10\text{--}20$ Ом·см. Слои ПК получались анодным травлением пластин с-Si в электролите на основе плавиковой кислоты и этилового спирта (в пропорции 1:1) при плотности тока 60 мА/см². Величина пористости образцов, измеренная гравиметрическим методом, составляла примерно 70%.

Возбуждение ФЛ образцов ПК осуществлялось азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, $\tau = 10$ нс, $W = 0.3$ мДж/см²). Измерение сигнала ФЛ производилось при комнатной температуре с помощью ФЭУ Hamamatsu RS 632-01. Сигнал с фотоприемника подавался на цифровой вольтметр Ш-1413 (при регистрации спектров ФЛ) или на цифровой осцил-

логграф Tektronix TDS-3032B (при регистрации кинетик ФЛ) и далее обрабатывался на персональном компьютере. Измеренные спектры корректировались с учетом спектральной чувствительности экспериментальной установки.

Диоксид азота был получен в результате химической реакции: $\text{Cu}(\text{стружка}) + 4\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2(\text{газ}) + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Очистка газа NO_2 от примеси воды производилась путем пропускания его через колбу с осушителем P_2O_5 . В работе использовались парабензохинон и пиридин, полученные промышленным способом. Адсорбция всех молекул осуществлялась из газовой фазы с использованием безмасляной вакуумной системы фирмы «Varian».

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры ФЛ образцов ПК в вакууме ($\lambda_{\text{max}} = 680$ нм) и в атмосфере молекул NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Видно, что адсорбция всех используемых в работе молекул приводила к уменьшению интенсивности ФЛ (I_{PL}) ПК, сдвигу максимума спектра в коротковолновую (NO_2 , $\Delta\lambda = 50$ нм; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\Delta\lambda = 25$ нм) и длинноволновую области спектра ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\Delta\lambda = 10$ нм) и изменению ширины спектра по сравнению со свежеприготовленными образцами. Степень гашения I_{PL} варьировалась в зависимости от природы молекул. Кроме того, при адсорбции NO_2 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ на поверхности ПК регистрировалась также зависимость I_{PL} от давления адсорбатов (рис. 2). При максимальных давлениях, используемых в работе, I_{PL} при адсорбции NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ уменьшалась в 20, 3, и 4 раза соответственно относительно I_{PL} свежеприготовленного образца (рис. 1).

Обсудим полученные экспериментальные результаты. Известно, что спектр ФЛ ПК представляет собой суперпозицию вкладов излучений нанокристаллов кремния, распределенных по размерам [1, 2]. Как уже отмечалось во введении, ФЛ ПК обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов [6, 7]. Безызлучательная рекомбинация свободных носителей заряда реализуется на поверхностных дефектах [6]. Вероятность излучательной рекомбинации ω_r увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов [2, 11]. Таким образом, величина вклада каждого нанокристалла в спектр ФЛ определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации для него. Адсорбция молекул на поверхности ПК может оказывать влияние на оба канала рекомбинации носителей заряда. Проанализируем это более подробно.

В работе [9] нами было показано, что при адсорбции молекул NO_2 происходит окисление поверхности кремниевых нанокристаллов, сопровождающееся генерацией дефектов – оборванных связей кремния на границе Si/SiO_2 . Причем концентрация дефектов резко увеличивалась с ростом давления

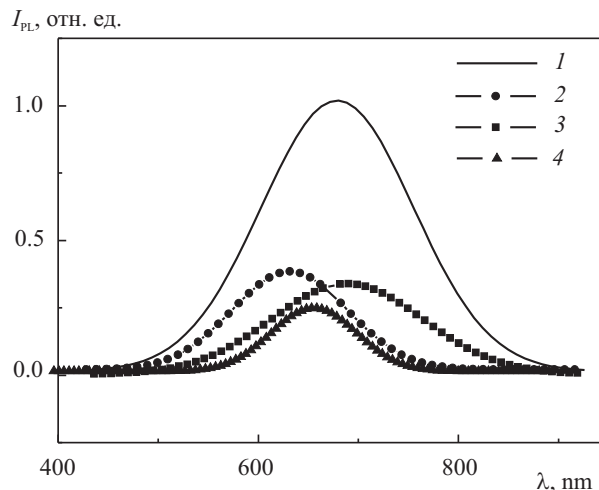


Рис. 1. Спектры ФЛ ПК: 1 – в вакууме, 2 – в атмосфере NO_2 , 3 – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и 4 – $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

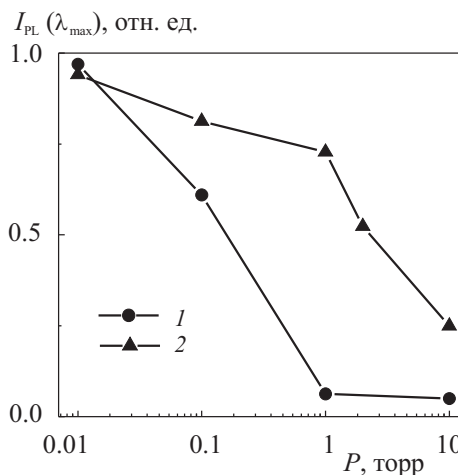


Рис. 2. Зависимость интенсивности ФЛ ПК от давления молекул NO_2 (1) и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (2)

NO_2 , достигая при давлении 10 торр величины $3 \cdot 10^{19}$ см^{-3} [9]. Таким образом, уменьшение I_{PL} ПК при увеличении давления NO_2 (рис. 2) можно объяснить ростом вероятности безызлучательной рекомбинации ω_{nr} вследствие дефектообразования. Другим фактором, приводящим к гашению ФЛ в атмосфере NO_2 , является, на наш взгляд, формирование кулоновских центров $(\text{NO}_2)^-$, в электрическом поле которых происходит разрушение экситонов. Механизм образования указанных центров заключается в следующем: при адсорбции молекулы вблизи дефекта происходит захват электрона с оборванной связи кремния на молекулу NO_2 ($\text{D}^0 - \text{NO}_2 = \text{D}^+ - (\text{NO}_2)^-$, где D обозначает дефект). Рост величины ω_{nr} наиболее выражен для нанокристаллов с большими поперечными сечениями, люминесцирующими в длинноволновой области спектра, поскольку энергия связи экситонов уменьшается с ростом размеров нанокристаллов [10, 11]. Таким образом, сдвиг λ_{max} в коротковолновую об-

ласть можно объяснить преимущественным распадом экситонов в нанокристаллах, люминесцирующих в длинноволновой области спектра.

Гашение ФЛ ПК в атмосфере пиридина при малых давлениях ($P < 1$ торр) (рис. 2) не сопровождается изменением химического состава поверхности [12] и обусловлено, по-видимому, исключительно образованием заряженных комплексов типа $(C_5H_5N)^+$. С увеличением давления степень гашения ФЛ ПК значительно возрастает (рис. 2), что можно объяснить включением дополнительного механизма гашения ФЛ при конденсации C_5H_5N в порах образцов вследствие так называемого «диэлектрического» эффекта [7, 8]. Момент конденсации молекул C_5H_5N в порах образцов контролировался по возрастанию коэффициента отражения луча He-Ne лазера от поверхности ПК. Поясним суть данного эффекта.

В наноструктурированных объектах, каковым является ПК, всегда присутствует диэлектрическая неоднородность, связанная с наличием границы раздела полупроводник–диэлектрик. Поэтому расчет энергии связи экситонов E_{exc} в таких системах необходимо выполнять с учетом неоднородной поляризации среды [10, 13]. При заполнении пор диэлектрической жидкостью с диэлектрической проницаемостью, большей чем у кремния, как показывает расчет, происходит снижение величины E_{exc} [10, 13] и как следствие этого повышается вероятность термической диссоциации экситонов, что ведет к гашению ФЛ ПК при данной температуре.

Сдвиг λ_{max} в коротковолновую область при адсорбции молекул C_5H_5N обусловлен, по-видимому, преимущественным распадом экситонов с малыми величинами E_{exc} , существующими в нанокристаллах с большими поперечными сечениями, которые люминесцируют в длинноволновой области спектра. Подобный эффект «голубого» смещения λ_{max} спектра ФЛ при конденсации диэлектрических жидкостей в порах ПК наблюдался ранее экспериментально в работах [6, 8].

Уменьшение ширины спектра ФЛ ПК в случае адсорбции NO_2 и C_5H_5N можно объяснить симметричным гашением коротковолнового и длинноволнового плечей спектра вследствие уменьшения концентрации экситонов как в нанокристаллах малого размера за счет большей напряженности кулоновского поля заряженных комплексов $(NO_2)^-$ и $(C_5H_5N)^+$, так и в нанокристаллах с большими размерами вследствие малых энергий связи экситонов соответственно.

Гашение ФЛ в среде молекул $C_6H_4O_2$ обусловлено окислением поверхности образцов и генерацией $(C_6H_4O_2)^-$ кулоновских центров. Действительно, как следует из наших данных по ИК-спектроскопии, адсорбция молекул $C_6H_4O_2$ сопровождается окислением поверхности нанокристаллов кремния. Кроме того, методом ЭПР спектроскопии детек-

тируется сигнал от $(C_6H_4O_2)^-$ анион-радикалов (данные радикалы являются парамагнитными), что позволяет экспериментально зафиксировать формирование кулоновских центров на поверхности микро-ПК в атмосфере $C_6H_4O_2$. Сдвиг λ_{max} в длинноволновую область связан, по-видимому, с преимущественным распадом экситонов в нанокристаллах малого размера (люминесцирующих в коротковолновой области спектра) вследствие резкого увеличения в них напряженности электрического поля кулоновских центров $(C_6H_4O_2)^-$.

С целью получения информации о влиянии молекул, адсорбирующихся на поверхности ПК в виде заряженных центров, на динамику носителей заряда в кремниевых нанокристаллах были измерены кинетики спада ФЛ в атмосфере молекул NO_2 , $C_6H_4O_2$ и C_5H_5N . На рис. 3 представлены значения времен релаксации ФЛ для образцов ПК в вакууме и при адсорбции молекул NO_2 , $C_6H_4O_2$ и C_5H_5N . На вставке к рисунку в качестве примера приведена кинетика спада люминесценции ПК в вакууме. Согласно литературным данным, кинетика спада сигнала ФЛ ПК может быть описана растянутой экспонентой [2]. Как видно из рисунка, при адсорбции молекул происходит уменьшение времени релаксации ФЛ. Обсудим данный экспериментальный факт. Отметим, что поскольку в данной работе исследовались свежеприготовленные образцы, характеризующиеся низкой квантовой эффективностью ФЛ ($\eta < 0.1\%$ [2]), то для вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации выполняется соотношение $\omega_{nr} \gg \omega_r$. В работе [7] для образцов указанного типа в результате теоретического моделирования рекомбинационных процессов в нанокристаллах ПК было получено следующее выражение, описывающее зависимость времени

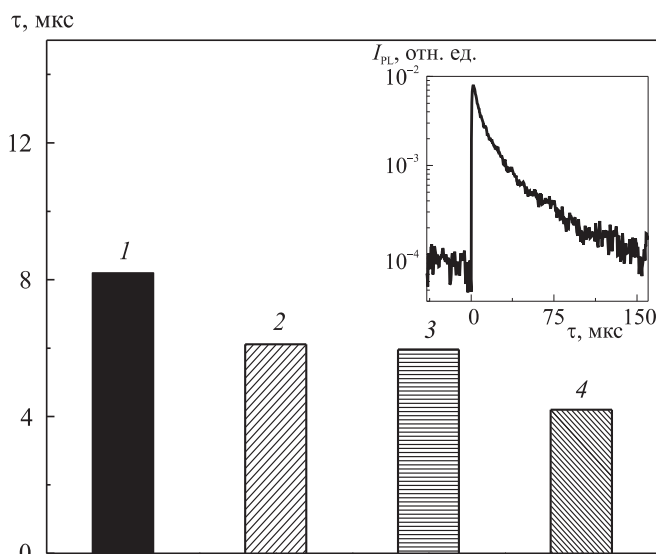


Рис. 3. Времена релаксации ФЛ ПК: 1 — в вакууме, 2 — в атмосфере C_5H_5N , 3 — $C_6H_4O_2$ и 4 — NO_2 . На вставке показан характерный вид кинетики ФЛ ПК в вакууме

релаксации сигнала ФЛ от величины отношения концентраций экситонов N_0 и свободных носителей заряда n_0 при данной температуре:

$$\tau = \tau_{nr} \left(1 + \frac{N_0}{n_0} \right),$$

где τ_{nr} — время безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

Следовательно, для таких образцов уменьшение концентрации экситонов и рост концентрации свободных носителей заряда вследствие распада экситонов в атмосфере молекул NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ должны приводить к падению времени релаксации сигнала ФЛ, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3).

Заключение

В работе изучено влияние адсорбции молекул диоксида азота, парабензохинона и пиридина на ФЛ кремниевых нанокристаллов. Предложены основные механизмы гашения ФЛ в данном материале:

1) образование кулоновских центров $(\text{NO}_2)^-$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^+$ на поверхности ПК, локальные электрические поля которых приводят к разрушению экситонов;

2) рост концентрации дефектов на поверхности ПК при адсорбции NO_2 и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, и как следствие этого увеличение вероятности безызлучательной рекомбинации свободных носителей заряда;

3) заполнение пор диэлектрической жидкостью при конденсации $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в порах, что ведет к уменьшению энергии связи экситонов и соответственно их термической диссоциации при данной температуре.

Сокращение времени спада ФЛ в атмосфере используемых акцепторных и донорных молекул обусловлено уменьшением концентрации экситонов

и ростом концентрации свободных носителей заряда в кремниевых нанокристаллах.

Авторы благодарны В. Ю. Тимошенко за полезные дискуссии в ходе исследования. Работа была поддержана ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (тема РИ-26/080). Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования МГУ.

Литература

1. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. **57**. P. 1046.
2. *Theiß. W.* // Surface Sciens Reports. 1997. **29**. P. 91.
3. *Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // J. Appl. Phys. 1997. **82**. P. 909.
4. *Boarino L., Baratto C., Geobaldo F. et al.* // Mat. Sci. Engin. 2000. **69–70**. P. 210.
5. *Lehmann V., Stengl R., Luigart A.* // Mat. Sci. Engin. 2000. **69–70**. P. 11.
6. *Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю.* // ФТП. 1996. **30**. С. 1479.
7. *Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Константинова Е.А. и др.* // УФН. 1998. **168**. С. 577.
8. *Fellah F., Wehrspohn B., Gabouze N. et al.* // J. Luminesc. 1999. **80**. P. 109.
9. *Константинова Е.А., Осминкина Л.А., Шаров К.С. и др.* // ЖЭТФ. 2004. **126**. С. 857.
10. *Лисаченко М.Г., Тимошенко В.Ю.* // Вестн. Моск. ун -та. Физ. Астрон. 1999. № 5. С. 30 (Moscow University Phys. Bull. 1999. N 5. P. 39).
11. *Sanders G.D., Chang Y.-C.* // Phys. Rev. B. 1992. **45**. P. 9209.
12. *Осминкина Л.А., Воронцов А.С., Константинова Е.А. и др.* // ФТП. 2005. **39**. С. 482.
13. *Бабиченко В.С., Келдыш Л.В., Силин А.П.* // ФТТ. 1980. **22**. С. 1238.

Поступила в редакцию
12.07.05