

МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ НА РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

© П.К.Кашкаров, Е.А.Константинова, В.Ю.Тимошенко

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия
(Получена 29 июня 1995 г. Принята к печати 31 августа 1995 г.)

Исследовано влияние адсорбции молекул H_2O , O_2 , C_2H_5OH , $C_2(CN)_4$ на спектры фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса пористого кремния. Полученные данные объяснены в рамках модели излучательной аннигиляции экситонов в кремниевых наноструктурах, имеющих некое распределение по размерам. Полагается, что безызлучательная рекомбинация происходит через дефекты на поверхности пористого кремния. Предложены три основных механизма влияния адсорбции молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии: 1) протекание фотоиндуцированных реакций генерации и аннигиляции поверхностных дефектов (H_2O и O_2); 2) изменение энергии связи экситонов вследствие заполнения пор диэлектрической средой (C_2H_5OH); 3) разрушение экситонов кулоновскими полями адсорбционных комплексов ($C_2(CN)_4$).

Введение

Недавнее открытие видимой фотолюминесценции (ФЛ) в пористом кремнии (ПК) при комнатной температуре [1] стимулировало интенсивное исследование оптоэлектронных свойств этого материала (см. обзоры [2,4]). Одним из наиболее распространенных методов создания слоев ПК является электрохимическая обработка монокристаллов кремния (с-Si) в растворах плавиковой кислоты [4]. Рост пор при таком процессе происходит преимущественно в направлении [100], и при достаточно высокой степени пористости (50 ÷ 70%) непротравленные участки кремния представляют собой структуру в виде нитей, кристаллитов сферической или иной формы с характерными размерами порядка нескольких нанометров [3,4]. В литературе до сих пор продолжается дискуссия относительно механизмов излучательной рекомбинации в ПК (подробное обсуждение предлагаемых моделей можно найти в [4]). Большинство исследователей считают, что смещение спектра ФЛ ПК

в видимую область и существенное повышение эффективности излучательных переходов по сравнению со случаем *c*-Si можно объяснить модификацией электронного спектра *c*-Si за счет квантово-размерного эффекта в наноструктурах ПК. Эта точка зрения подтверждается как теоретическими расчетами [5–7], так и результатами последних экспериментов [8–12]. В [6] предсказывается существование в квантовых нитях экситонов со значительными энергиями связи, что делает вероятным экситонный механизм рекомбинации уже при комнатных температурах. Однако наблюдение интенсивностей ФЛ от таких объектов становится возможным только в результате значительного подавления безызлучательного канала рекомбинации носителей заряда. Как и для *c*-Si, предполагается, что в ПК безызлучательная рекомбинация происходит главным образом через дефектные центры на поверхности. Роль таких дефектов, по-видимому, играют атомы Si с оборванной связью [4]. Следовательно, с учетом гигантского значения удельной поверхности ПК [3] изменение адсорбционного покрытия кремниевого скелета должно существенным образом сказываться на эффективности рассматриваемого канала рекомбинации. Действительно, в литературе было отмечено гашение ФЛ свежетравленных образцов ПК при термовакuumных обработках [13,14]. При этом происходило уменьшение концентрации гидридных групп, покрывающих поверхность исходных образцов, однако прямая корреляция между интенсивностью ФЛ и присутствием указанных групп отсутствовала [14]. Окисление ПК (термическое [15–17], химическое [18], электрохимическое [4,19], естественное на воздухе [20]), при котором происходила практически полная замена гидридных групп на связи Si–O, сохраняло высокую эффективность ФЛ и обуславливало, как правило, сдвиг максимума спектра в «голубую» область, хотя ряд авторов отмечают и обратный эффект [17–20].

Помимо водорода и кислорода в литературе исследовалось влияние и других сред на оптоэлектронные характеристики ПК. Адсорбция, как правило, производилась из жидкой фазы [21–26]. При этом было установлено, что погружение ПК в различные спирты [21,22], растворы, содержащие ионы металлов (меди, серебра, золота) [23,24] или молекул органических аминов [25], вызывает гашение ФЛ. Авторы указанных работ объясняют данный экспериментальный результат модификацией дефектов на поверхности кремниевого скелета. Заметное влияние обработки в воде, согласно [21], наблюдалось для предварительно химически окисленного ПК, поверхность которого при этом становится гидрофильной, будучи непосредственно после анодирования гидрофобной. Однако авторы [26] регистрировали значительный (~ 150 нм) «голубой» сдвиг спектра ФЛ в результате выдержки только что полученных слоев ПК в деионизованной воде в течение нескольких часов. Данные комбинационного рассеяния света свидетельствуют о неизменности размеров нанокластеров. Однако в инфракрасных (ИК) спектрах регистрируется ослабление полос поглощения, обусловленных гидридными группами. Поэтому в [26] наблюдаемая модификация излучательных свойств ПК связывается с чисто поверхностными эффектами.

Роль изменения молекулярного покрытия поверхности ПК при вариации газового окружения изучалась в работе [27]. Было обнаружено

заметное обратное гашение ФЛ и рост электропроводности ПК в парах метанола. Пары бензола и воды практически не влияли на ФЛ и проводимость образцов.

Особо следует отметить исследования фотоиндуцированных молекулярных процессов на поверхности ПК. Так, в [28] было показано, что освещение образца в атмосфере кислорода ведет к гашению ФЛ и росту сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от оборванных связей Si. В инертной среде указанные эффекты отсутствовали. Из [28] неясно, происходит ли образование дефектов в ПК при адсорбции кислорода в темновых условиях. Авторы [29] регистрировали деградацию ФЛ и в атмосфере азота, причем одновременно наблюдалось снижение концентрации гидридных групп на поверхности ПК.

Из приведенного выше краткого анализа литературных данных можно сделать ряд выводов.

1. Подавляющее большинство экспериментов по адсорбции молекул на поверхности ПК выполнено с использованием жидких сред. Очевидно, что такое воздействие сопровождается рядом побочных факторов (механические напряжения, химическое травление и т.д.), затрудняющих интерпретацию результатов.

2. Выбор адсорбатов представляется довольно случайным. использовались, как правило, стандартные растворители: бензол, спирты, вода и др. При интерпретации данных не учитывалась степень электроотрицательности молекул.

3. Даже в случае адсорбции из газовой среды не предпринимались меры для предварительной очистки поверхности ПК, которая непосредственно после формирования помимо водорода и кислорода содержит большое количество слабо связанной воды и других молекул [30].

4. Из имеющихся данных не ясна роль освещения в адсорбционных процессах: проявляются ли фотохимические превращения только в среде кислорода или это универсальное явление.

В настоящей работе изучено влияние адсорбции из вакуума донорных (H_2O , C_2H_5OH) и акцепторных (O_2 , $C_2(CN)_4$) молекул на оптоэлектронные характеристики ПК, поверхность которого была предварительно очищена термовакуумной обработкой. Учитывая то, что влияние адсорбции на излучательную рекомбинацию ПК может быть связано как с модификацией поверхностных дефектов, так и с чисто электростатическими эффектами, для разделения указанных причин помимо ФЛ мы регистрировали сигнал ЭПР от исследуемых образцов.

Образцы и методика эксперимента

В измерениях ФЛ использовались образцы ПК, полученные анодной электрохимической обработкой монокристаллов p -Si (с удельным сопротивлением $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, с ориентацией поверхности (100) в растворе $NF : H_2O : C_2H_5OH$ (1:1:2) при плотности тока 30 мА/см^2 в течение 10 мин. Затем образцы одну минуту промывались в бидистиллированной воде. Часть образцов непосредственно после промывки помещалась в вакуумную камеру (образцы А), другая часть предварительно выдерживалась несколько дней на воздухе (образцы Б). Далее для удаления слабо связанных молекул с поверхности ПК структуры прогревались в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} Па при

420 К в течение часа. Спектры ФЛ измерялись на автоматизированном комплексе СДЛ-2 при $80 \div 300$ К. Для возбуждения ФЛ применялся аргоновый лазер ($\lambda = 488$ нм) при плотности мощности излучения не выше 150 мВт/см², что позволяло пренебречь тепловым фактором лазерного излучения [31]. В экспериментах ЭПР использовались образцы ПК, полученные описанным выше способом, но отделенные от кремниевой подложки посредством резкого увеличения плотности тока до 600 мА/см² по завершении процесса анодирования. Пленки ПК помещались в кварцевые ампулы, которые вакуумировались и прогревались при 420 К в течение часа. Спектры ЭПР регистрировались на приборе «Varian E-4» при 300 К.

Адсорбция перечисленных выше молекул осуществлялась при 300 К, причем образцы выдерживались в атмосфере адсорбата 30 мин в темновых условиях и лишь после этого регистрировались сигналы ФЛ и ЭПР.

Экспериментальные результаты

Обсудим вначале характеристики исходных образцов. После часового прогрева в вакууме спектры ФЛ слоев ПК представляли собой широкие полосы с максимумами при $\lambda_{\max} = 810$ нм (образцы А) и $\lambda_{\max} = 780$ нм (образцы Б) — рис. 1. Последующие термообработки при 420 К и длительные засветки в вакууме не влияли на интенсивность ФЛ I_{PL} и величину λ_{\max} . Это свидетельствует об определенной стабилизации молекулярного покрытия нанокластеров пористого слоя. В соответствии с нашей более ранней работой [31] понижение температуры измерения ФЛ до 80 К обуславливало значительный рост I_{PL} и длинноволновый сдвиг λ_{\max} .

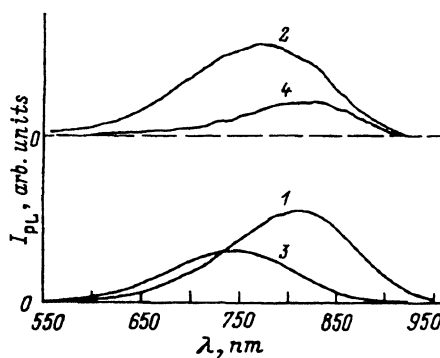


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов А (1, 3) и Б (2, 4).

1, 2 — исходное состояние, 3 — после адсорбции C_2H_5OH , 4 — после адсорбции $C_2(CN)_4$.

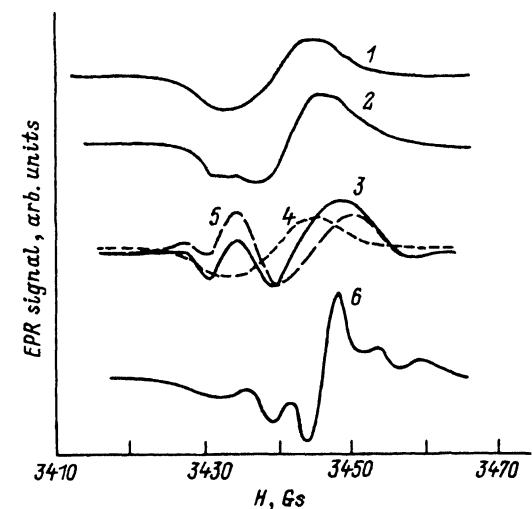


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов ПК.

1 — исходное состояние; 2 — после адсорбции паров воды; 3 — после адсорбции паров воды и последующего освещения; 4 — после адсорбции $C_2(CN)_4$; 4, 5 — компьютерное разложение спектра 3 на сигналы от $OC Si$ (4) и OH -групп (5).

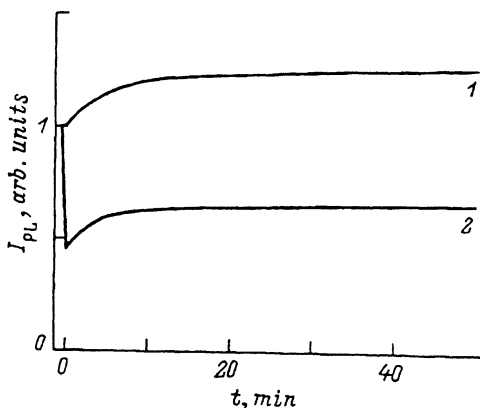


Рис. 3. Кинетика изменения I_{PL} для образцов А (1) и Б (2) в парах воды при освещении. $t = 0$ соответствует включению засветки.

Спектры ЭПР образцов ПК, выдержанных в вакууме при 420 К, представляли собой симметричную линию с параметрами $g = 2.0055$, $\Delta H = 11$ Гс (рис. 2). Концентрация парамагнитных центров N_s была 10^{16} см^{-3} . В литературе такой сигнал приписывается дефектам типа оборванной связи (ОС) атома кремния на атомарно чистой поверхности кристалла Si [32] или в объеме аморфного Si:H [33]. Отметим, что во всех случаях мы регистрировали зависимость интенсивности этой линии I_s от микроволновой мощности P . Кривые $I_s(\sqrt{P})$ характеризовались наличием линейного участка, но при значениях $P = 16$ мВт выходили на насыщение. Обсуждение деталей зависимостей $I_s(\sqrt{P})$ для образцов ПК в различных средах представляет предмет отдельной публикации. Здесь мы лишь укажем, что сравнение величин I_s в данной работе проводилось для $P = 10$ мВт, что соответствовало линейным участкам всех кривых $I_s(\sqrt{P})$.

Влияние адсорбции молекул на спектры ФЛ и ЭПР исследуемых образцов можно условно разделить на два типа. В первом случае (H_2O , O_2) включение освещения после выдержки ПК в атмосфере адсорбата вызывало дополнительные изменения I_{PL} , λ_{\max} , I_s . Во втором случае ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2(\text{CN})_4$) эффект засветки отсутствовал.

Напуск насыщенных паров H_2O при давлении 2.6 кПа приводил к нескольким различным результатам для пористых слоев А и Б. Так, адсорбция на образцах А в темновых условиях не влияла на рекомбинационные параметры ПК. Однако для образцов Б обнаружено значительное темновое действие адсорбции, фиксируемое по резкому ослаблению интенсивности ФЛ непосредственно после начала регистрации. Дальнейшее освещение наноструктур обоих типов в парах H_2O вело к монотонному росту I_{PL} (рис. 3). Спектральный состав ФЛ практически не изменялся. В отдельных случаях фиксировалось незначительное ($\sim 5 \div 10$ нм) увеличение λ_{\max} . Эффект адсорбции был обратимым при откачке адсорбата в течение нескольких часов. Этот процесс существенно ускорялся при повышении температуры до 420 К.

В экспериментах по ЭПР после адсорбции воды мы наблюдали уменьшение величины сигнала I_s от ОС кремния примерно в 2 раза

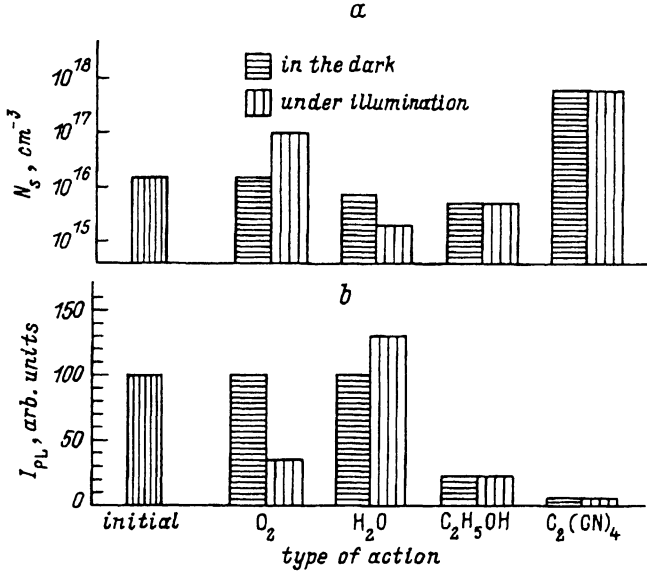


Рис. 4. Концентрация парамагнитных центров N_s (a) и интенсивность ФЛ I_{PL} (b) для образцов А в вакууме и в атмосфере паров H_2 , O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2(\text{CN})_4$ в темноте и при освещении.

и возникновение в спектре новой слабо разрешаемой линии (рис. 2, 4). После освещения ПК в парах воды аргоновым лазером регистрировалось дальнейшее уменьшение I_s и изменение формы сигнала ЭПР: он состоял из двух асимметричных линий. Компьютерный анализ показал, что полученный спектр ЭПР является суперпозицией двух сигналов — симметричного с $g = 2.0055$ и асимметричного с $g_{\perp} = 2.01$ и $g_{\parallel} = 2.002$. Первый из них представляет собой исходный сигнал ЭПР от ОС Si, амплитуда которого уменьшилась в 7 раз (рис. 2, 4). Второй, на наш взгляд, обусловлен ОН-группами ^[34], образовавшимися в результате фотоиндуцированной диссоциации воды на поверхности ПК.

Опыты по адсорбции кислорода при давлении 51 кПа в отсутствие освещения свидетельствуют о весьма незначительном эффекте на рекомбинационные процессы для обоих типов образцов. После начала освещения в полном соответствии с литературными данными ^[28] наблюдалось резкое падение интенсивности ФЛ, причем зависимость величины I_{PL} от времени засветки t оказалась немонотонной (рис. 5). Действительно, уменьшение интенсивности ФЛ продолжалось в течение 2 ч и затем сменялось ее постепенным ростом. Освещение обуславливало также сдвиг λ_{\max} в коротковолновую область. Однако зависимость $\lambda_{\max}(t)$ была монотонной и стремилась к постоянному значению $\lambda_{\max} \approx 720$ нм (рис. 5). Мы не обнаружили заметных различий в характере кривых $I_{PL}(t)$ и $\lambda_{\max}(t)$ для образцов А и Б. Отмеченные фотоиндуцированные изменения параметров ФЛ были необратимыми даже после термовакуумной обработки при 420 К.

Измерения ЭПР указывают на отсутствие влияния адсорбции молекул кислорода на величину сигнала с $g = 2.0055$ в темновых условиях. В то же время при освещении регистрировалось увеличение N_s до 10^{17} см^{-3} (рис. 4).

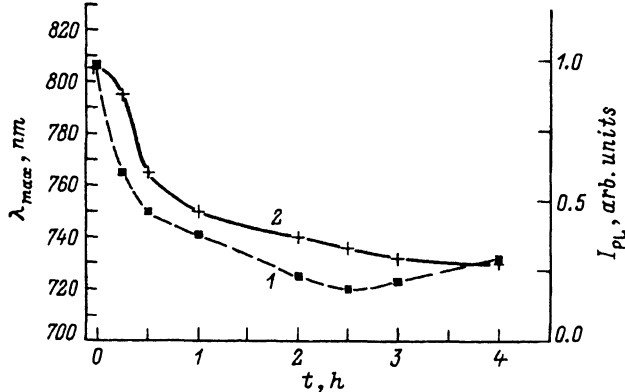


Рис. 5. Кинетика изменения I_{PL} (1) и λ_{max} (2) для образцов А в атмосфере кислорода при освещении. $t = 0$ соответствует включению засветки.

Перейдем к рассмотрению результатов экспериментов по адсорбции паров этанола и тетрацианэтилена ($C_2(CN)_4$), в которых, как уже отмечалось, фотоиндуцированные эффекты не наблюдались. Так, напуск C_2H_5OH при давлении 5.8 кПа вызывал падение I_{PL} более чем в 5 раз на образцах А и Б (рис. 6). При этом происходил значительный коротковолновый сдвиг величины λ_{max} ($\Delta\lambda_{max} \approx 60$ нм) — рис. 1. Влияние молекул этанола на параметры ФЛ было полностью обратимым и устранялось кратковременной откачкой при 300 К — рис. 6. Так же, как и в случае молекул воды, сигнал ЭПР с $g = 2.0055$ ослаблялся в несколько раз в атмосфере паров этанола (рис. 2).

Напуск насыщенных паров $C_2(CN)_4$ (при давлении 1.3 Па) вызывал гашение ФЛ образцов А и Б в 30 и 10 раз соответственно. Характерный вид кинетики изменения интенсивности ФЛ представлен на рис. 6 (кривая 2). При этом форма спектра ФЛ либо не изменялась (образцы А), либо наблюдалось увеличение λ_{max} (образцы Б — рис. 1). Адсорбция тетрацианэтилена слабо влияла на число ОС Si, однако, возникал новый сигнал ЭПР (рис. 2), характерный для анион-радикала $[C_2(CN)_4]^-$ [35]. Концентрация радикалов для образцов А составила $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4).

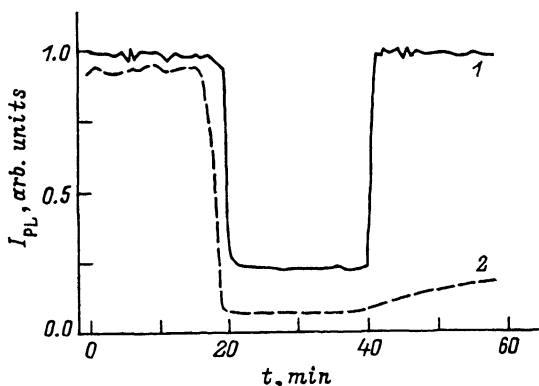


Рис. 6. Кинетика изменения I_{PL} при адсорбции C_2H_5OH (1), $C_2(CN)_4$ (2) и откачке адсорбата в образцах Б. $t = 20$ мин соответствует напуску молекул, $t = 40$ мин — началу откачки.

Полученные данные мы проанализируем на основе качественной модели рекомбинационных процессов в ПК, предложенной нами ранее [31]. Напомним, что в ее основе лежит предположение об экситонной природе ФЛ в ПК. Как показывает расчет, проведенный в [6], возможность существования экситонов при комнатной температуре в таких системах обусловлена большими энергиями связи E_{exc} . Последние варьируются от 140 до 60 мэВ для «нитей» с диаметром от 1.5 до 3 нм. Излучательные времена жизни экситонов изменяются от 160 до 4 мкс для наноструктур с $d = 3 \div 1.5$ нм и слабо зависят от температуры при $T \leq 300$ К.

Далее полагается, что безызлучательная рекомбинация происходит на центрах, локализованных на поверхности пор, и что вероятность ее растет с повышением температуры, но близка для кремниевых остатков различных сечений. Следовательно, согласно модели спектр ФЛ, регистрируемый при данной температуре, формируется из вкладов от наноструктур различных размеров, причем величина каждого вклада определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации в данной наноструктуре.

Мы предполагаем, что адсорбция молекул на поверхности кремниевого скелета ПК оказывает влияние на оба канала рекомбинации носителей заряда. Так, формирование адсорбционных комплексов может вызывать генерацию новых, модификацию и даже аннигиляцию уже существующих поверхностных центров безызлучательной рекомбинации. С другой стороны, волновые функции электронов и дырок в кремниевых «нитях» и кластерах с диаметром в несколько нанометров выходят за пределы этих объектов, что делает весьма заметным влияние чисто электростатических эффектов на энергию связи экситона. Таким образом, заполнение пор средой с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ должно привести к существенному снижению указанной энергии ($E_{\text{exc}} \sim 1/\epsilon^2$). Данный механизм может стать определяющим, если адсорбат является жидким или конденсируется в порах. Разрушение экситонов возможно также при формировании в процессе адсорбции комплексов с переносом заряда, т.е. кулоновских центров. Также эффекты наиболее вероятны при использовании молекул с высокой степенью электроотрицательности [35].

Учитывая вышесказанное, мы сделаем попытку непротиворечивой интерпретации полученных в работе экспериментальных данных.

Наблюдаемое разгорание ФЛ образцов А в парах воды (рис. 3), по-видимому, обусловлено подавлением центров безызлучательной рекомбинации. При адсорбции и особенно в процессе последующего освещения ПК происходит диссоциация молекул H_2O с образованием ионов H^+ и OH^- . Хорошо известно [32], что водород может нейтрализовать определенные дефекты. В нашем случае это подтверждается данными ЭПР (рис. 4). Относительно малый рост I_{PL} ($\sim 20 \div 30\%$ — см. рис. 3) свидетельствует о несущественном перераспределении излучательного и безызлучательного каналов рекомбинации, что в соответствии с нашей моделью [31] объясняет небольшие изменение спектрального состава ФЛ при адсорбции H_2O .

В процессе фотостимулированной модификации излучательных характеристик ПК в атмосфере кислорода, очевидно, можно выделить две стадии. На начальном этапе ($1 \div 2$ ч в наших экспериментах — рис. 5) преобладает эффект генерации рекомбинационно активных дефектов типа ОС, что проявляется в сильном гашении ФЛ. Возникновение дефектов непосредственно следует из наших измерений ЭПР (рис. 4). В литературе [36,37] сообщалось о частичном разупорядочении кремниевого скелета ПК при адсорбции кислорода. Для относительно длительных засветок определяющим становится формирование достаточно совершенного окисла, что обуславливает снижение концентрации центров безызлучательной рекомбинации и рост I_{PL} — рис. 5.

В соответствии с развиваемыми нами представлениями [31] любое усиление канала безызлучательной рекомбинации при неизменном времени жизни экситонов ведет к коротковолновому смещению спектра ФЛ ПК. Значительный сдвиг λ_{max} в течение первого часа (рис. 5), по-видимому, связан именно с этим эффектом. Определенный вклад в снижение λ_{max} , особенно при длительных засветках, может внести и уменьшение размеров наноструктур при окислении.

Адсорбционное воздействие молекул этанола хорошо объясняется в рамках модели [31] с учетом изменения диэлектрической проницаемости окружающей среды. Такая ситуация реализуется при конденсации насыщенных паров в порах. Ввиду лиофильности поверхности ПК по отношению к органическим веществам процесс конденсации весьма вероятен для адсорбции молекул спирта. Заполнение пор дипольными молекулами приводит к увеличению диэлектрической проницаемости окружающего экситоны пространства ($\epsilon = 26$ для этанола) и обуславливает ослабление их энергии связи. Уменьшение E_{exc} ведет к снижению концентрации экситонов при данной температуре. Это особенно существенно для экситонов с малыми энергиями связи, существующих в кластерах и нитях с большими характерными размерами, дающих вклад в длинноволновую область спектра. Таким образом, наряду с общим ослаблением излучательного канала рекомбинация за счет снижения числа экситонов может произойти голубой сдвиг максимума люминесценции вследствие их преимущественного распада в крупных наноструктурах (рис. 1). Небольшое снижение концентрации дефектов типа ОС на поверхности ПК при адсорбции этанола (рис. 4) очевидно, не определяет результирующие изменения параметров ФЛ.

Для воды, имеющей в конденсированном состоянии еще большую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 78$), реализация рассматриваемого электростатического механизма затруднена вследствие уже упоминавшейся гидрофобности покрытой водородом поверхности образцов А. Такое различие в смачиваемости поверхности ПК нетрудно понять, если учесть разницу в коэффициентах поверхностного натяжения воды и спирта, которые различаются более чем в 3 раза [38]. Окисление ПК, по-видимому, существенно повышает вероятность конденсации паров воды в порах, что ведет к заметному снижению интенсивности ФЛ образцов Б уже после темного выдерживания в парах — рис. 3.

Адсорбция электроотрицательных молекул тетрацианэтилена приводит к формированию комплексов с переносом заряда на поверхности наноструктур. Это следует из измерений ЭПР, в которых был зарегистрирован интенсивный сигнал ЭПР от радикала $[C_2(CN)_4]^-$. За-

метим, что разрушающее действие полей образующихся кулоновских центров на экситоны, с одной стороны, представляется максимальным для элементов с наименьшими размерами, в которых напряженность электрического поля наибольшая. С другой стороны, будет действовать и противоположный фактор, связанный с тем, что энергия связи экситонов растет с уменьшением размеров наноструктуры. Соотношение между вкладом данных факторов, очевидно, будет меняться с изменением распределения кластеров и нитей по размерам. Возможно, именно эту ситуацию мы наблюдаем при адсорбции тетрацианэтилена. Для образцов А происходит уменьшение концентрации экситонов как в наноструктурах малого размера за счет большей напряженности кулоновского поля, так и для участков с большими размерами вследствие малых величин E_{exc} , что отражается в симметричном гашении всей спектральной полосы. Для образцов Б разупорядочение структуры при начальной стадии окисления уширяет распределение характерных размеров нанокластеров и нитей. Это отражается как в уменьшении гашения ФЛ, так и в сдвиге спектра в «красную» область (рис. 1). Значительное различие эффективности гашения ФЛ для образцов Б (в ~ 10 раз) по сравнению с образцами А (в ~ 30 раз) наблюдается только для длинноволновой части спектра. Это связано, на наш взгляд, с ослаблением воздействия кулоновского центра на экситоны при наличии окисного (или разупорядочивающего) слоя на поверхности. Для кластеров относительно малых диаметров влияние такого «буфера» будет невелико вследствие того, что радиус волновой функции экситона в них может превосходить размеры кластера. Поэтому, вероятно, мы и наблюдаем близкие степени гашения ФЛ для образцов А и Б в видимой области спектра (которой соответствуют характерные размеры структуры меньше или порядка 2 нм [5]).

Таким образом, в работе изучено влияние адсорбции из «вакуума» молекул H_2O , O_2 , C_2H_5OH и $C_2(CN)_4$ на фотолюминесценцию и спиновые центры ПК. Поверхность образцов была предварительно стабилизирована термовакuumной обработкой. Совместный анализ полученных результатов на основе предложенной ранее модели [31] рекомбинационных процессов в ПК позволил сделать следующие выводы.

1. Освещение ПК в атмосфере паров воды и кислорода ($1 \div 2$ ч) обуславливает протекание фотоиндуцированных реакций генерации (O_2) и аннигиляции (H_2O) поверхностных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Длительное (более 2 ч) освещение образцов в кислороде ведет к разгоранию ФЛ за счет снижения числа дефектов на поверхности кремниевого скелета при формировании окисла.

2. Обнаруженное существенное гашение ФЛ ПК при напуске насыщенных паров C_2H_5OH можно связать с ростом диэлектрической проницаемости среды, окружающей наноструктуры ПК. При заполнении пор полярными молекулами снижается энергия связи экситонов и, следовательно, их концентрация при данных температуре и интенсивности возбуждения.

3. Формирование кулоновских центров на поверхности наноструктур при адсорбции электроотрицательных молекул $C_2(CN)_4$ вызывает полевое разрушение экситонов, что ведет к резкому снижению эффективности ФЛ ПК.

Список литературы

- [1] L.T. Canham Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] М.С. Бреслер, И.Н. Яссиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [3] С В. Свечников, А.В. Саченко, Г.А. Сукач, А.М. Евстигнеев, Э.Б. Каганович. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, **27**, 3 (1994).
- [4] K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong. J. Electrochem. Soc., **140**, 3016 (1993).
- [5] F. Buda, J. Kohanoff, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **69**, 1272 (1992).
- [6] G.D. Sanders, Y.-C. Chang. Phys. Rev. B, **45**, 9202 (1992).
- [7] B. Delley, E.F. Steigmeier. Phys. Rev. B, **47**, 1397 (1993).
- [8] V.I. Klimov, V.S. Dneprovskii, V.A. Karavanskii. Appl. Phys. Lett., **64**, 2691 (1994).
- [9] D.J. Lockwood, A. Wang, B. Bryskiewicz. Sol. St. Commun, **89**, 587 (1994).
- [10] G. Amato. Sol. St. Commun, **89**, 213 (1994).
- [11] V. Lehmann, B. Jobst, T. Muschik, A. Kux, V. Petrova-Koch. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 2095 (1993).
- [12] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto. Phys. Rev. B, **48**, 2827 (1993).
- [13] C. Tsai, K.-H. Li, D.S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J.T. Irby, S.K. Benerjee, A.F. Tasch, J.C. Campbell, B.K. Hance, J.M. White. Appl. Phys. Lett., **60**, 1700 (1992).
- [14] J.M. Levine. Appl. Phys. Lett., **62**, 1099 (1993).
- [15] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B.K. Meyer, F. Koch, V. Lehmann. Appl. Phys. Lett., **61**, 943 (1992).
- [16] M. Yamada, K. Kondo. Japan. J. Appl. Phys., **31**, L993 (1992).
- [17] R.Kumar, Y. Kitoh, K. Hara. Appl. Phys. Lett., **63**, 3032 (1993).
- [18] S. Banerjee, K.L. Narasimhan, A. Sardesai. Phys. Rev. B, **49**, 2915 (1994).
- [19] S. Shih, K.H. Jung, J. Yan, D.L. Kwong, M. Kovar, J.M. White, T. George, S. Kim. Appl. Phys. Lett., **63**, 3306 (1993).
- [20] Xi-Mao-Bao. Phys. St. Sol. (a), **141**, 63 (1994).
- [21] J.M. Lawerhaas, M.J. Sailor. Science, **261**, 1567 (1993).
- [22] K.-H. Li, S. Tsai, J. Sarathy, J.C. Campbell. Appl. Phys. Lett., **62**, 3192 (1993).
- [23] D. Andsager, J.M. Hetrick. J. Appl. Phys., **74**, 4783 (1993).
- [24] D. Andsager, J. Hilliard, M.H. Nayfeh. Appl. Phys. Lett., **64**, 1141 (1994).
- [25] J.L. Coffer, S.C. Lilley, R.A. Martin. J. Appl. Phys., **74**, 2094 (1993).
- [26] T. Tamura, A. Takazawa, M. Yamada. Japan. Appl. Phys., **32**, L322 (1993).
- [27] M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter. Appl. Phys. Lett., **64**, 481 (1994).
- [28] M.A. Tischler, R.T. Collins, J.H. Stathis, J.C. Tsang. Appl. Phys. Lett., **60**, 639 (1992).
- [29] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis. Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992).
- [30] A. Borghesi, A. Sasselva, B. Pivac, L. Pavesi. Sol. St. Commun. **87**, 1 (1993).
- [31] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, С.А. Петрова. ФТП, **28**, 100 (1994).
- [32] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [33] *Аморфные полупроводники*, под ред. М.Бродски (М., Мир, 1982).
- [34] М.В. Власова, Н.Г. Каказей, А.М. Калиниченко, А.С. Литовченко. *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [35] G.B. Demidovich, S.N. Karyagin, V.F. Kiselev. Phys. St. Sol. (b), **114**, 705 (1982).
- [36] K. Yokocawa, T. Mizutani. Japan. J. Appl. Phys., **32**, L635 (1993).
- [37] J.C. Tsang, M.A. Tischler, R.T. Collins. Appl. Phys. Lett., **60**, 2279 (1992).
- [38] *Таблицы физических величин*, под ред. акад. И.К.Кикоина (М., Атомиздат, 1976).

Mechanisms of molecule adsorption influence on recombination processes in porous silicon

P.K.Kashkarov, E.A.Konstantinova, V.Yu.Timoshenko

M.V.Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

A study has been made of how the adsorption of H_2O , O_2 , C_2H_5OH , $C_2(CN)_4$ molecules affects spectra of photoluminescence and electron spin resonance in porous silicon. Data obtained are explained on the base of a model of radiative exciton annihilation in silicon nanostructures with a size distribution. The nonradiative recombination is believed to occur through defects on the porous silicon surface. Three main mechanisms of the molecular adsorption action on the recombination processes in porous silicon are suggested: 1) a photoinduced reaction of generation and annihilation of surface defects (H_2O and O_2); 2) a change of exciton binding energy due to pore filling with dielectric medium (C_2H_5OH); 3) a destruction of excitons by Coulomb fields of the adsorptive complexes — $C_2(CN)_4$.
