

# Влияние фуллерена на фотолюминесценцию пористого кремния

© О.М. Сресели<sup>¶</sup>, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, С.П. Вуль, И.Б. Захарова\*, Е.А. Алексеева\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 июля 2003 г. Принята к печати 14 июля 2003 г.)

Исследовалось взаимодействие матрицы кремниевых нанокристаллитов (слой пористого кремния) с внедренными молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Изучалась деградация фуллереносодержащих слоев под действием сильно поглощаемого лазерного света. Показано, что слои демонстрируют максимальную стабильность после высокотемпературного отжига в атмосфере водорода. В этом случае спектры фотолюминесценции практически не меняются при хранении на воздухе и под интенсивным лазерным облучением. Обсуждаются возможные механизмы исследованных явлений.

## 1. Введение

Благодаря сильно развитой поверхности пористый кремний (*por-Si*) можно использовать в качестве чувствительных датчиков — сенсоров газов, жидкостей и т.п. [1–2]. С другой стороны, это же обстоятельство приводит к значительной нестабильности многих параметров *por-Si* и прежде всего его фотолюминесцентных свойств. Последние определяются степенью пассивации нанокристаллитов водородом [3]. Хранение образцов в воздушной атмосфере приводит к частичному окислению поверхности и изменению свойств *por-Si*. Особенно сильно меняются свойства *por-Si* под действием интенсивного лазерного облучения.

Одним из методов стабилизации сильно развитой и химически активной поверхности *por-Si* является консервация ее различными инертными или пассивирующими покрытиями. Известно, что при определенных условиях (в частности, при высоких температурах) кремний взаимодействует с углеродом, образуя карбид кремния  $SiC$  [4], обладающий устойчивостью к внешним воздействиям. Из числа различных модификаций углерода был выбран фуллерен  $C_{60}$ , который может быть нанесен на *por-Si* как вакуумным испарением, так и непосредственно из раствора. Ожидалось, что нанесение фуллерена на пористый кремний с последующим отжигом может стабилизировать оптические свойства пористого слоя.

## 2. Методика изготовления слоев *por-Si* и измерений

Слой *por-Si* изготавливались по стандартной методике путем анодного травления кремния *p*-типа в растворе плавиковой кислоты со спиртом (1 : 1) в темноте. Плотность тока — 20 мА/см<sup>2</sup>, время травления — 5 мин. Использовались два способа нанесения фуллерена — напыление в вакууме методом горячей стенки [5] и осаждение из раствора ортоксилота [6]. Оба метода дали схожие результаты.

Измерялись времяразрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) с использованием фотоумножителя ФЭУ-79 при возбуждении светом импульсного УФ-лазера ( $\lambda = 337$  нм, 10 нс, 100 Гц). Регистрировалась как быстрая ФЛ (в максимуме импульса возбуждения), так и медленная ФЛ в квазистационарном режиме — при задержках  $\sim 1$  мкс между приходом лазерного импульса и моментом регистрации импульса ФЛ.

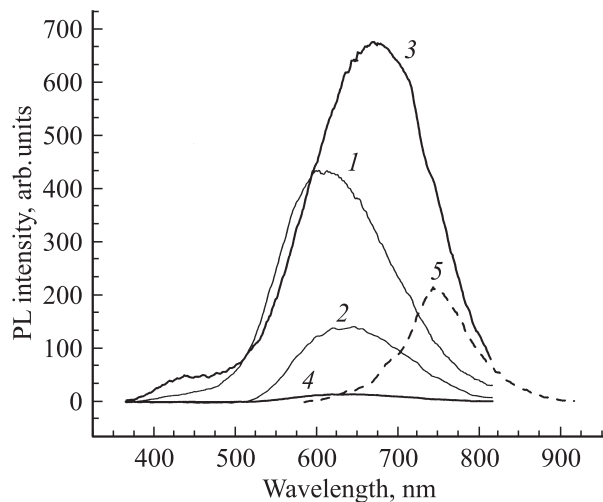
Спектры быстрой и медленной ФЛ измерялись до и после нанесения  $C_{60}$ , а также после отжига слоев с фуллереном и без него в атмосфере водорода при 1000°C в течение 30 мин. Кроме того, исследовались изменения спектров под воздействием интенсивного лазерного облучения (мощность в импульсе 100–300 кВт/см<sup>2</sup>, средняя мощность 100–300 мВт/см<sup>2</sup>). Все спектры в статье приведены без учета спектральной чувствительности ФЭУ (и всей измерительной установки), поскольку для исследования эффектов деградации эта нормировка несущественна.

## 3. Результаты измерений и обсуждение

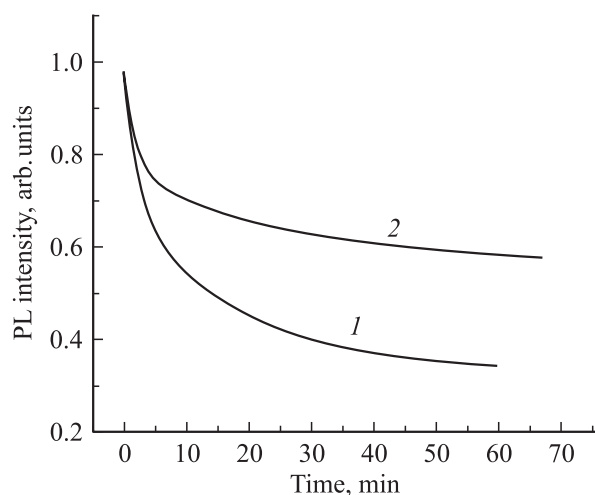
На рис. 1 изображены типичные спектры быстрой и медленной ФЛ до (кривые 1, 2) и после нанесения фуллерена (кривые 3, 4). Видно, что после нанесения фуллерена интенсивность медленной полосы уменьшается (иногда почти до полного исчезновения), но форма спектра не меняется. Уменьшение интенсивности медленной полосы после нанесения фуллерена свидетельствует, скорее всего, о формировании новых каналов безызлучательной рекомбинации, например, за счет ухудшения пассивации поверхности нанокристаллитов водородом. В то же время фуллереновое покрытие может частично поглощать излучение в силу небольшой ширины запрещенной зоны фуллерена.

Спектр быстрой ФЛ после нанесения  $C_{60}$  значительно изменяется и по форме, и по интенсивности. Общая интенсивность быстрой полосы заметно возрастает за счет усиления длинноволнового крыла, появляется максимум в коротковолновой части спектра (рис. 1, кривая 3). Быстрая коротковолновая полоса (в области 400–500 нм)

<sup>¶</sup> E-mail: Olga.Sreseli@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции пористого кремния (здесь и далее спектры приведены без учета спектральной чувствительности измерительной установки): 1, 2 — без фуллерена, 3, 4 — после нанесения фуллерена; 1, 3 — быстрая составляющая фотолюминесценции; 2, 4 — медленная составляющая фотолюминесценции; 5 — гладкая поверхность кремния после напыления фуллерена.

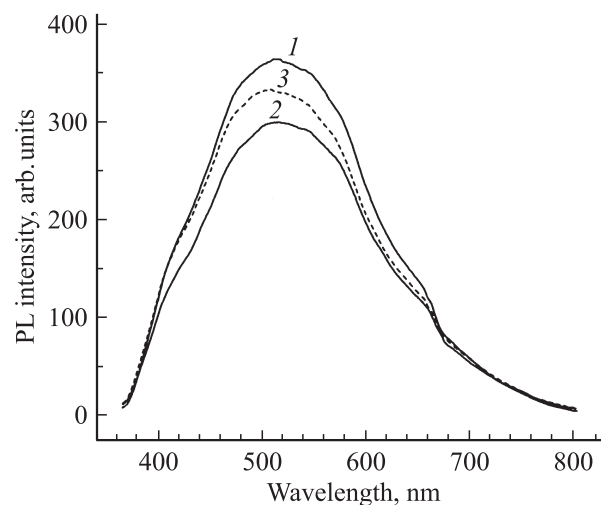


**Рис. 2.** Спад фотолюминесценции свежеприготовленного пористого кремния под действием лазерного облучения: 1 — быстрая составляющая ФЛ ( $\lambda = 450$  нм); 2 — медленная составляющая ( $\lambda = 650$  нм).

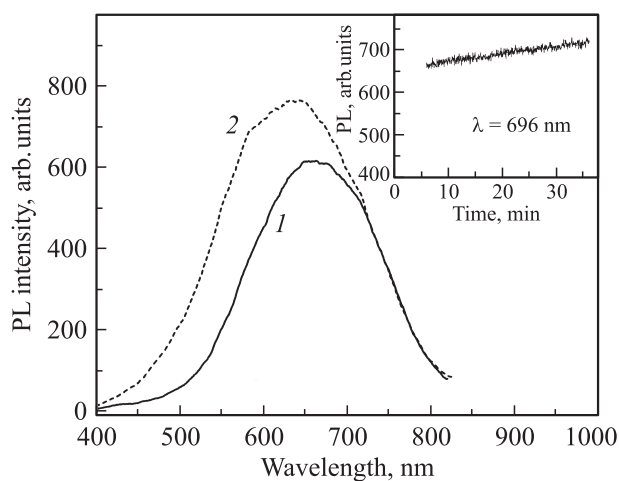
часто приписывается излучательной рекомбинации через уровни на границе оксид кремния–нанокристаллиты кремния. В данном случае появление интенсивной и широкой полосы излучения с малыми временами спада можно предположительно объяснить появлением излучательных центров, обусловленных адсорбцией молекул фуллерена поверхностью *por*-Si. Кроме того, усиление длинноволнового крыла спектра связано и с ФЛ самого фуллерена (ср. с кривой 5 на рис. 1, где показан спектр быстрой ФЛ слоя  $C_{60}$ , нанесенного на полированный кремний).

На всех стадиях изготовления образцов исследовались временные изменения интенсивности ФЛ при длительном лазерном облучении (лазерная деградация) — см. рис. 2. ФЛ свежеприготовленных образцов *por*-Si падает вначале быстро, а затем спад замедляется и наблюдается насыщение интенсивности. Форма спектра при этом практически не меняется (рис. 3). Отметим обратимый характер спада ФЛ: после выдержки в темноте в течение  $\sim 1$  часа частично (на  $\sim 50\%$ ) восстанавливается начальная интенсивность ФЛ (рис. 3, кривая 3).

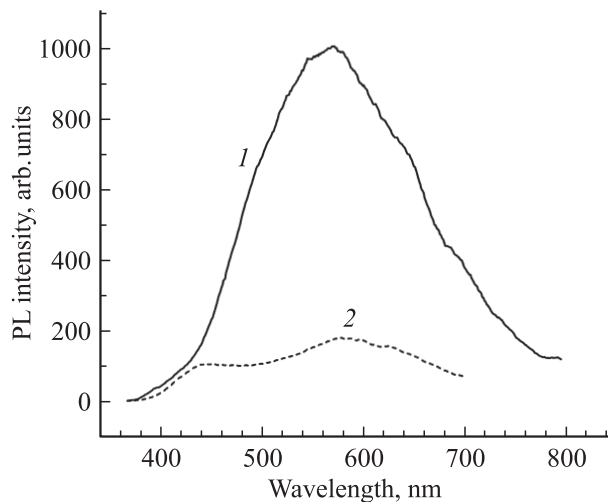
Характер деградации ФЛ после нанесения фуллерена изменяется. Неожиданным результатом оказалось то, что под действием лазерного облучения интенсивность



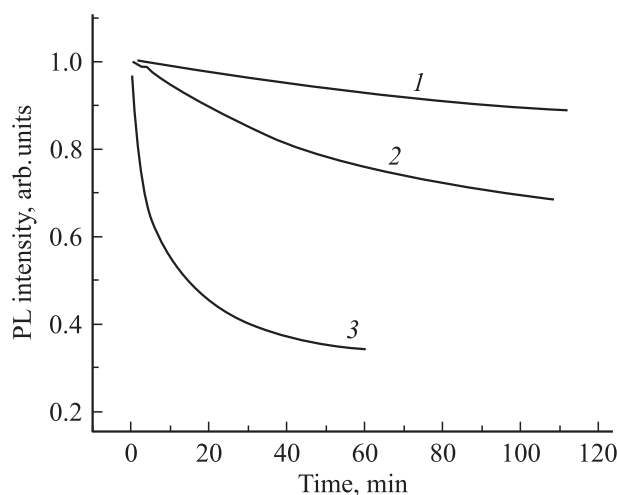
**Рис. 3.** Изменение спектров ФЛ исходного пористого кремния во времени: 1 — спектр быстрой ФЛ до облучения; 2 — спектр, полученный через 30 мин. после начала облучения; 3 — спектр, полученный после выдержки образца в темноте в течение 40 мин.



**Рис. 4.** Изменение спектров ФЛ пористого кремния с нанесенным фуллереном во времени: 1 — исходный спектр быстрой ФЛ; 2 — спектр, полученный через 20 мин. после начала облучения. На вставке изменение интенсивности ФЛ во времени на длине волны 696 нм.



**Рис. 5.** Спектр быстрой ФЛ образца пористого кремния с фуллереном после отжига (1) и спектр быстрой ФЛ исходного образца пористого кремния (2).



**Рис. 6.** Спад быстрой фотолюминесценции под действием лазерного облучения: 1 — отожженного пористого кремния с фуллереном; 2 — отожженного пористого кремния с меньшим количеством нанесенного фуллерена; 3 — исходного пористого кремния.

быстрой ФЛ в ряде случаев возрастает (рис. 4, вставка), а спектр сдвигается в коротковолновую область (рис. 4, кривая 2). Мы объясняем этот эффект локальным нагревом поверхности *por-Si*. В работе [7] показано, что при температуре  $\sim 280^\circ\text{C}$  начинается десорбция водорода с поверхности *por-Si*, и молекулы  $\text{C}_{60}$  адсорбируются непосредственно кремнием. Последнее может приводить к образованию быстрых излучательных центров, отличных от центров фуллерена. Локальный разогрев *por-Si* может приводить также к испарению избыточного фуллерена, частично поглощающего излучение. Подтверждает такие объяснения и необратимость изменений спектров после выдержки в темноте.

Практически все кривые спада быстрой ФЛ свежеприготовленных образцов хорошо аппроксимируются двумя экспонентами — быстрой и медленной — или также хорошо растянутой экспонентой (аргумент экспоненты в степени меньше единицы).

Деградация ФЛ *por-Si* предполагает увеличение количества безызлучательных центров. Интенсивность ФЛ  $I(t)$  в момент времени  $t$  обратно пропорциональна количеству таких центров  $N(t)$  [8]. Зависимость  $N(t)$ , исходя из экспоненциальных экспериментальных кривых спада, можно записать как

$$N(t) = N(\infty) - [N(\infty) - N(0)] \exp[-(t/\tau)^\beta],$$

где  $N(0)$  и  $N(\infty)$  — число центров в начальный момент времени и при насыщении,  $\tau$  — постоянная времени деградации,  $\beta$  — параметр растянутой экспоненты ( $\beta < 1$ ).

Можно предположить, что увеличение числа безызлучательных центров под действием лазерного облучения связано с ухудшением пассивации *por-Si* водородом (десорбцией водорода), однако это не объясняет частичную релаксацию ФЛ после выдержки в темноте. Обратимая часть спада ФЛ обусловлена, скорее всего, оже-рекомбинацией фотовозбужденных носителей.

После отжига спектры ФЛ радикально меняют свой характер — весь широкий спектр от ближнего ультрафиолета до ближнего ИК характеризуется малыми временами затухания (рис. 5, кривая 1). Цвет ФЛ становится бело-голубым, иногда желтоватым. Для сравнения на рисунке показан спектр быстрой ФЛ свежеприготовленного образца без фуллерена (рис. 5, кривая 2). Лазерная деградация спектра ФЛ отожженного образца существенно меньше, чем неотожженного, причем наибольшей стабильностью характеризуются образцы, отожженные после нанесения фуллерена (рис. 6).

Характер спада ФЛ после отжига приближается к одной экспоненте с очень большим временем затухания. Резкое замедление деградации свидетельствует о существенной перестройке поверхности пористого кремния. При отжиге молекулы фуллерена разлагаются, и возникает вероятность образования молекул карбида кремния. Стабилизация ФЛ отожженных слоев *por-Si* с фуллереном косвенно подтверждает образование устойчивой карбидной фазы.

Таким образом, в работе показано, что нанесение фуллерена с последующим высокотемпературным отжигом приводит к значительной стабилизации люминесцентных свойств пористого кремния. При этом наблюдается интенсивный спектр фотолюминесценции, который охватывает всю видимую область спектра — от ближнего ультрафиолета до ближнего ИК и характеризуется быстрыми временами затухания.

Работа выполнена при частичной поддержке программ „Физика твердотельных наноструктур“ и „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“ Министерства промышленности и научных технологий РФ, программы „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума РАН, а также гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-2223.2003.02.

## Список литературы

- [1] M.Y. Ghannam, A.A. Abouelsaood, J.F. Nijs. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **60**, 105 (2000).
- [2] C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, A. Taroni, V. La Ferrara, L. Quercia, G. Di Francia. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **77** (1–2), 62 (2001).
- [3] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- [4] L. Moro, A. Paul, D.C. Lorents, R. Malhotra, R.S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, S. Subramoney. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6141 (1997).
- [5] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, А.Я. Вуль. *ФТТ*, **41**, 354 (1999).
- [6] О.М. Сресели, Д.Н. Горячев, В.Ю. Осипов, Л.В. Беляков, С.П. Вуль, И.Т. Серенков, В.И. Сахаров, А.Я. Вуль. *ФТП*, **36** (5), 604 (2002).
- [7] M. De Seta, D. Sanvitto, F. Evangelisti. *Phys. Rev. B*, **59** (15), 9878 (1999).
- [8] I.M. Chang, S.C. Pan, Y.F. Chen. *Phys. Rev. B*, **48**, 8747 (1993).

*Редактор Л.В. Беляков*

## Effect of fullerene coating on photoluminescence of porous silicon

*O.M. Sreseli, D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, S.P. Vul', I.B. Zakharova\*, E.A. Alexeeva\**

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St.-Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The interaction of embedded fullerene molecules  $C_{60}$  with a matrix of silicon nanocrystallites was studied. The aging and degradation of fullerene-containing porous silicon layers under a strongly absorbed laser light were explored. It is shown, that the layers find out maximal stability after the high-temperature annealing in hydrogen atmosphere. In this case photoluminescence spectra practically do not vary at a storage and are not burnt with a laser beam. Possible mechanism of effects investigated is discussed.