

06;07

Передача энергии фотовозбуждения в нанокompозите пористый кремний—фуллерен в кислородсодержащей атмосфере

© В.Б. Пикулев, С.Н. Кузнецов, А.А. Сарен,
Ю.Е. Гардин, В.А. Гуртов

Петрозаводский государственный университет
E-mail: pikulev@psu.karelia.ru

Поступило в Редакцию 14 сентября 2005 г.

Обнаружен эффект взаимовлияния двух наноразмерных систем — пористого кремния и фуллерена C_{60} — на фотопроцессы в композитном материале на их основе. Впервые показано, что фотовозбуждение нанокompозита в атмосфере нормального (триплетного) молекулярного кислорода приводит к самоизоляции кремниевых нанокристаллитов за счет их окисления синглетным кислородом, генерируемым возбужденной фуллереновой подсистемой. В результате такой репассивации поверхности пористого кремния наблюдается существенное восстановление люминесцентной активности пористого кремния.

PACS: 81.07.-b

Механизм деградации фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния (ПК) в кислородсодержащей среде до настоящего времени остается предметом дискуссии. Недавно обозначилось направление поиска, связывающее фотостимулированный спад люминесцентного сигнала с атакой активных состояний молекулярного кислорода на поверхность ПК, приводящей к образованию центров безызлучательной рекомбинации. По нашему предположению [1], активным агентом является озон, возникающий в фотохимической реакции кислородных атомов при участии ПК. В работе [2] такая роль отводится синглетной (возбужденной) молекуле кислорода, возникающей при засветке ПК. В обоих подходах новые дефекты возникают за счет окисления боковых связей поверхностных атомов кремния в кристаллитах ПК. Заметим, что при окислении кремния озоном энергетический баланс реакции не

вызывает сомнения [3], в отличие от случая синглетного кислорода. Предлагаемая работа посвящена выяснению влияния синглетного кислорода на фотопроцессы, в ПК, когда источником синглетных молекул являются возбуждаемые светом молекулы фуллерена C_{60} [4,5].

Измерения проведены на сверхтонких слоях ПК, выращенного на полированной поверхности легированного бором кремния ориентации (100) с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{cm}$. Толщина и пористость на эллипсометре по модели эффективной среды и составляли $\sim 100 \text{ nm}$ и $\sim 75\%$ соответственно. Электрохимическое травление проводилось при токе 1 mA/cm^2 за время 2 min в темноте в 25%-ном растворе плавиковой кислоты в изопропиловом спирте. Окончательное формирование слоя ПК с высокой люминесцентной эффективностью достигалось в том же электролите при засветке $\sim 10 \text{ min}$ при плавающем потенциале подложки. Внесение фуллерена в ПК производилось из раствора C_{60} в четыреххлористом углероде с концентрацией $\sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ с последующей сушкой на воздухе. ФЛ образцов возбуждалась на длине волны 375 nm с помощью нитрид-галлиевого световода при мощности $\sim 1 \text{ mW/cm}^2$, ФЛ-спектры регистрировались на решеточном монохроматоре с помощью фотоумножителя в режиме счета фотонов и регистрировались на спектральную чувствительность установки. Образцы монтировались в вакуумируемом криостате с возможностью напуска газов, оборудованном гелиевым рефрижератором замкнутого цикла.

Присутствие фуллеренов в слое ПК после нанесения проявлялось в резком тушении ФЛ хорошо люминесцирующих пленок, достигавшем двух порядков величины. Типичной была величина падения ФЛ-сигнала на порядок, что коррелирует с данными [6]. Отметим, что влияние самого растворителя на ФЛ проверено в холостом опыте и не было значимым.

На рис. 1 представлены кинетики ФЛ в пике полосы, измеренные при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Кривая 1 соответствует случаю исходного образца и отражает типичную реакцию ПК при освещении на воздухе: небольшой начальный подъем с последующим монотонным спадом. В данном случае экспозиция была прервана, чтобы не изменить существенно свойства пористого слоя до последующего нанесения молекул C_{60} . Кривая 2 показывает кинетику ФЛ-сигнала того же образца после внедрения фуллерена. Из начального скачка при включении фотовозбуждения видно, что для данного образца тушение за счет фуллерена составило немногим более 10 раз. По мере

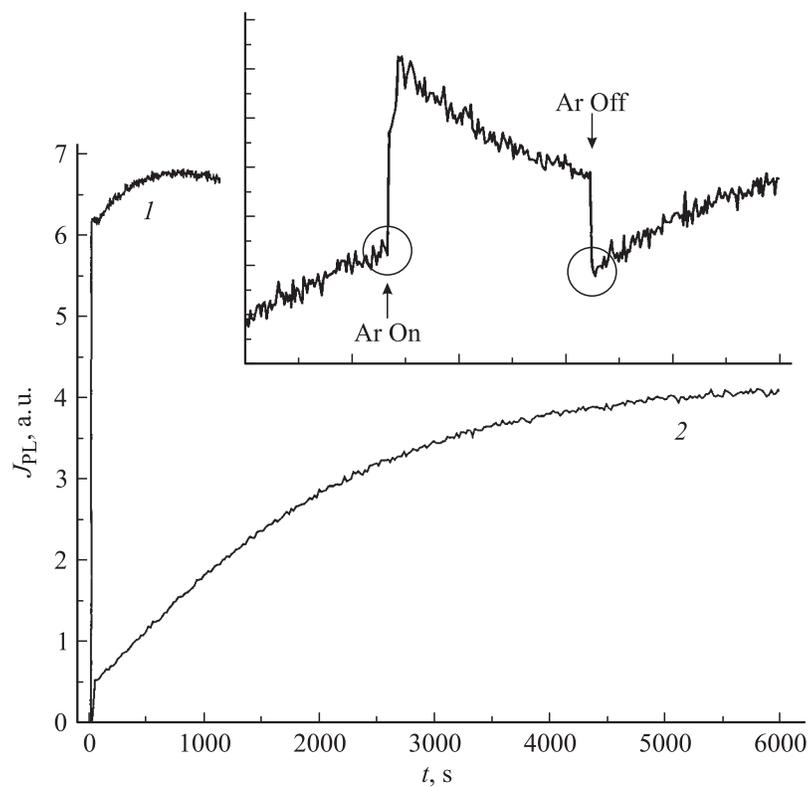


Рис. 1. Кинетики сигнала ФЛ в максимуме спектра эмиссии при возбуждении на воздухе: 1 — исходное состояние ПК; 2 — после адсорбции молекул фуллерена. На вставке: влияние замены воздуха на аргон на ФЛ-сигнал (пояснения в тексте).

экспонирования наблюдается монотонный рост ФЛ, скорость которого затухает практически до нуля. Видно, что в данном случае высота плато составила $\sim 60\%$ от уровня ФЛ-сигнала в исходном состоянии. Интересно отметить, что после экспонирования на поверхности ПК отчетливо виден след возбуждающего пучка, свидетельствующий об изменении оптических параметров слоя.

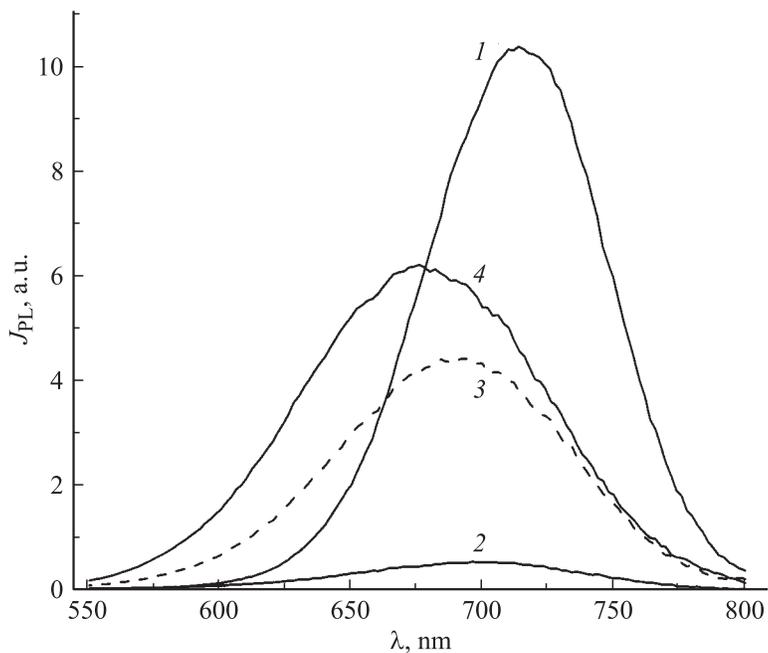


Рис. 2. Трансформация спектров ФЛ пористого слоя: 1 — исходный; 2 — после адсорбции фуллерена; 3 — в промежуточной точке кинетики фотоэкспозиции на воздухе; 4 — при выходе кинетики на насыщение.

Присутствие кислорода было обязательным в наблюдаемом эффекте. На вставке на рис. 1 показан фрагмент кинетики ФЛ-образца с фуллереном при замене воздуха в камере на аргон. Отметим, что резкие скачки при напуске аргона и обратном восстановлении атмосферы не связаны с обсуждаемым эффектом, а обусловлены известным квазиобратимым тушением люминесценции триплетным кислородом [7]. Значимым для нашего случая является возврат к уровню ФЛ-сигнала на воздухе (нижние точки фронта и среза кинетики в цикле напуск–удаление аргона на вставке отмечены кружками).

Рассмотрим эволюцию спектра ФЛ ПК с адмолекулами фуллерена в среде кислорода. На рис. 2 видно, что с ростом времени фотоэкспозиции наблюдается заметный сдвиг положения ФЛ-полосы в коротковолно-

вую область по сравнению со стартовым положением. С позиции квантово-размерного представления о природе видимой люминесценции ПК [8] коротковолновое смещение спектра ансамбля наноразмерных кристаллитов кремния порождается увеличением вклада излучателей с меньшим характеристическим размером, и данный факт отражает уменьшение среднего по ансамблю поперечника кристаллитов. В нашем случае причиной уменьшения среднего размера кристаллитов является трансформация части кремния в окисел. В присутствии фуллерена окислителем выступает синглетный кислород, для генерации которого необходимы триплетный кислород и фотовозбуждение [4,5].

Кратко обсудим полученные данные. Резкий спад эффективности ФЛ при адсорбции молекул фуллерена не связан с поглощением возбуждающего света (по нашим данным $< 5\%$). С другой стороны, наши измерения сигнала ЭПР на порошке сильно люминесцирующего ПК показали, что при адсорбции молекул фуллерена происходит небольшое падение количества парамагнитных дефектов типа оборванных связей кремния. Отсюда следует, что адмолекула на поверхности возбужденного нанокристаллита вызывает его безызлучательную релаксацию. Фотовозбуждение в кислородной среде сопровождается генерацией синглетных молекул в непосредственной близости от фуллерена, часть которых расходуется на создание оксидного барьера. Данный барьер блокирует передачу энергии от возбужденного кристаллита, и эффективность ФЛ возрастает практически до исходного уровня.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ № 0120.0502687.

Авторы признательны В.И. Подгорному (Петрозаводский ГУ) за предоставление фуллеренов.

Список литературы

- [1] *Saren A.A., Kuznetsov S.N., Pikulev V.B.* et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2005. V. 202. N 8. P. 1557–1561.
- [2] *Kovalev D., Gross E., Diener J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 16. P. 3590–3592.
- [3] *Кузнецов С.Н., ПикULEV В.Б., Сарен А.А.* и др. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 5. С. 604–608.

- [4] *Данилов О.В., Белоусова И.М., Мак А.А.* и др. // *Опт. и спектр.* 2003. Т. 95. № 6. С. 891–901.
- [5] *Sienkiewicz A., Garaj S., Bialkowska E.* et al. Electronic properties of novel materials-molecular nanostructures / Ed. by H. Kusmany. 2002. P. 63–66.
- [6] *Сресели О.М., Горячев Д.Н., Беляков Л.В.* и др. // *ФТП.* 2004. Т. 38. В. 1. С. 124–127.
- [7] *Harper Jessica, Sailor Michael* // *J. Langmuir.* 1997. V. 13. P. 4652–4658.
- [8] *Canham L.T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.