

# Влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на рекомбинационные свойства кремниевых нанокристаллов

© Е.А. Константинова, Ю.В. Рябчиков<sup>¶</sup>, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет),  
119992 Москва, Россия

(Получена 1 марта 2004 г. Принята к печати 6 апреля 2004 г.)

Исследовано влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на спектры фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса микропористого кремния. Обнаружено гашение фотолюминесценции микропористого кремния, сдвиг максимума спектра в коротковолновую область и рост интенсивности сигнала электронного парамагнитного резонанса при адсорбции молекул диоксида азота и пиридина. Полученные результаты объясняются в рамках модели излучательной рекомбинации экситонов в пористом кремнии, учитывающей образование заряженных комплексов  $(\text{NO}_2)^-$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$  и дефектов (типа оборванной связи кремния) на поверхности нанокристаллов кремния.

## 1. Введение

Обнаружение эффективной люминесценции пористого кремния (ПК) в видимой области спектра при комнатной температуре [1] явилось мощным стимулом для исследования оптических, электрофизических и структурных свойств данного материала [2–4], представляющего собой совокупность нанокристаллов с поперечным сечением от единиц до сотен нанометров [4]. Однако наличие огромной удельной поверхности, весьма чувствительной к воздействию внешней среды, затрудняет применение ПК в создании светоизлучающих приборов. Этот очевидный недостаток с точки зрения оптоэлектронных разработок компенсируется открывающейся перспективой использования нанокристаллов ПК для создания на их основе газовых сенсоров нового поколения [5].

В настоящее время в литературе имеются обширные данные по исследованию влияния диэлектрических сред на оптические и электрофизические характеристики ПК [6–9]. Было обнаружено частично или полностью обратимое гашение фотолюминесценции (ФЛ) и рост электропроводности ПК при погружении его в спирты или выдержке в парах различных жидкостей, диэлектрические проницаемости которых варьировались в широких пределах [6–9]. Для объяснения полученных результатов привлекались различные модели: модификация дефектов на поверхности кремниевых нанокристаллов [6], вариации молекулярного покрытия поверхности ПК при изменении газовой среды в его порах [7], уменьшение энергии связи экситонов (следовательно, и их концентрации при данной температуре) с ростом диэлектрической проницаемости среды, окружающей нанокристаллы [8,9].

В то же время недостаточно полно изучен вопрос о влиянии на оптоэлектронные характеристики нанокристаллов в слоях ПК молекул, адсорбирующихся в виде комплексов с переносом заряда. Кроме того, в ряде работ исходные образцы ПК характеризовались различной степенью окисления [8,10,11], что существенно меняет

характер влияния указанных молекул на физические свойства ПК, а также затрудняет анализ и сравнение имеющихся в литературе данных.

Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании воздействия адсорбции донорных и акцепторных молекул соответственно пиридина ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) и диоксида азота ( $\text{NO}_2$ ) на фотолюминесценцию и спиновые центры (дефекты) микропористого кремния. Состав поверхностного покрытия кремниевых нанокристаллов в слоях ПК контролировался с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии.

## 2. Методика эксперимента

В работе использовались образцы пористого кремния, сформированные на подложках монокристаллического кремния (*c*-Si) *p*-типа проводимости с ориентацией (100) и удельным сопротивлением  $\rho = 12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Слои ПК были получены электрохимическим травлением *c*-Si в электролите на основе плавиковой кислоты и этилового спирта (в пропорции 1:1) при плотности тока  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Толщина ПК измерялась с помощью оптического микроскопа и равнялась 38 мкм. Пористость определялась гравиметрическим методом и составляла примерно 70%. Для удаления слабо связанных молекул с поверхности ПК перед измерением образцы выдерживались в вакууме (остаточное давление  $P = 10^{-6} \text{ Торр}$ ) в течение суток.

Диоксид азота получался в результате химической реакции:  $\text{Cu}$  (медная стружка) +  $4\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2$  (газ) +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Для очистки от воды газ  $\text{NO}_2$  пропускался через колбу с осушителем  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В работе использовался особо чистый пиридин, изготовленный промышленным способом.

Измерение спектров ФЛ ПК производилось на автоматизированном комплексе при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер (длина волны  $\lambda = 337 \text{ нм}$ , длительность импульса  $\tau = 10 \text{ нс}$ , энергия в импульсе  $W = 0.2 \text{ мДж/см}^2$ ). Сигнал ФЛ регистрировался охлаждаемым фотоумножите-

<sup>¶</sup> E-mail: yuri\_r@vega.phys.msu.ru  
Fax: (095)9391566

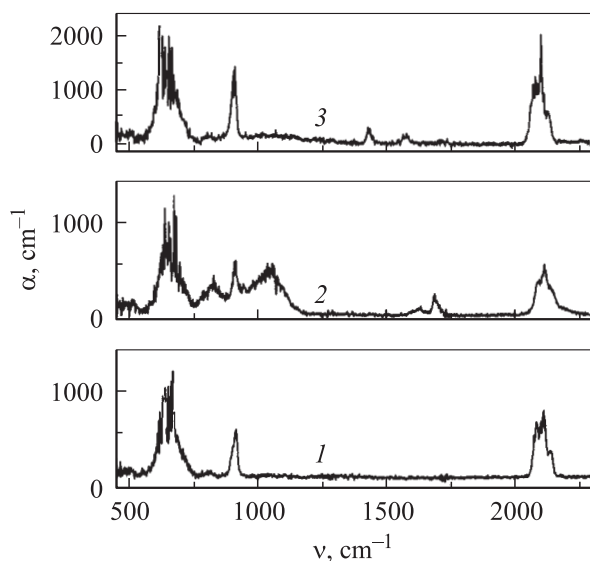
лем Hamamatsu RS 632-01. Адсорбция всех молекул осуществлялась из газовой фазы с использованием безмасляной вакуумной системы фирмы „Varian“. Измеренные спектры ФЛ корректировались с учетом спектральной чувствительности экспериментальной установки.

Регистрация спиновых центров производилась из измерений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с помощью спектрометра PS\_100.X (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора  $5 \cdot 10^{10}$  спин/Гс). Для расчета  $g$ -факторов и концентраций дефектов использовались эталоны: MgO с ионами  $Mn^{2+}$  и  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  соответственно.

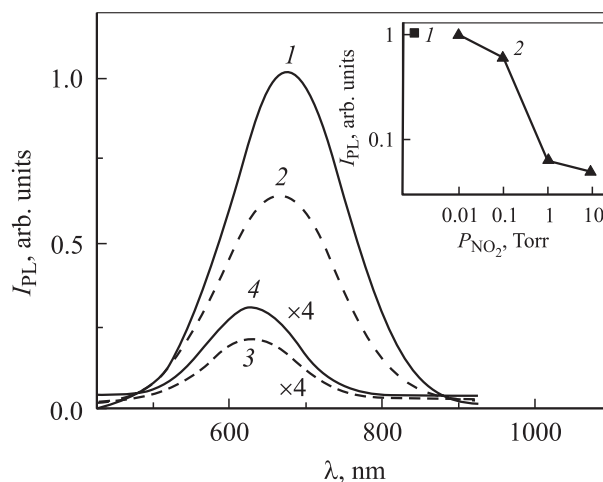
Контроль состава поверхности ПК осуществлялся с помощью инфракрасного (ИК) спектрометра с обратным фурье-преобразованием фирмы PERKIN ELMER RX I (диапазон измерений  $6000-400 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ ).

### 3. Экспериментальные результаты

Прежде всего обсудим модификацию поверхностных связей кремниевых нанокристаллов в результате адсорбции молекул. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента поглощения ИК излучения  $\alpha(\nu)$ , рассчитанные из спектров пропускания по формуле  $\alpha(\nu) = -d^{-1} \ln[T(\nu)]$ , где  $T(\nu)$  — коэффициент пропускания,  $d$  — толщина слоя,  $\nu$  — волновое число. Как видно из рис. 1 (кривая 1), поверхность свежеприготовленных слоев ПК характеризуется преимущественно водородным покрытием (деформационные колебания Si-H<sub>x</sub> с максимумом полосы на  $660 \text{ см}^{-1}$ , ножничные колебания Si-H<sub>2</sub> на  $910 \text{ см}^{-1}$ , валентные моды Si-H<sub>x</sub> ( $x = 1, 2, 3$ ) на частотах  $2070-2170 \text{ см}^{-1}$  [2]).



**Рис. 1.** Спектры коэффициента поглощения ИК излучения для слоев ПК в вакууме при остаточном давлении  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы) (1), в атмосфере молекул  $NO_2$  при давлении 10 Торр (2), в атмосфере молекул  $C_5H_5N$  при давлении 2 Торр (3).



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции ПК в вакууме и при различных давлениях  $NO_2$ : 1 — вакуум,  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы); 2 —  $P_{NO_2} = 0.1$  Торр; 3 —  $P_{NO_2} = 10$  Торр; 4 — последующее вакуумирование до  $10^{-6}$  Торр после напуска  $NO_2$  при  $P_{NO_2} = 10$  Торр. На вставке — зависимость интенсивности фотолюминесценции, измеренной в максимуме спектра, от давления газа  $NO_2$ : 1 — свежеприготовленные образцы в вакууме,  $10^{-6}$  Торр; 2 — атмосфера  $NO_2$ .

Окисление поверхности кремниевых нанокристаллов в результате адсорбции молекул  $NO_2$  фиксируется при давлении газа  $P_{NO_2} > 0.1$  Торр и увеличивается при дальнейшем росте давления газа  $NO_2$ . В спектре, представленном на рис. 1 (кривая 2), оксиду соответствует полоса поглощения на валентных колебаниях Si-O-Si в области  $1050-1100 \text{ см}^{-1}$  [2]. Наряду с вышеуказанными полосами поглощения в пленках ПК, подвергнутых воздействию молекул  $NO_2$  при больших давлениях, наблюдается также поглощение ИК излучения на частотах  $1620-1680 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании на поверхности ПК нитритов Si-O-N=O [12]. Таким образом, взаимодействие молекул  $NO_2$  с поверхностью кремниевых нанокристаллов можно описать следующей реакцией:  $NO_2 + Si_3-Si-H \rightarrow SiO_x + Si-O-N=O + H_2O$  (где  $1 \leq x \leq 2$ ).

В полном соответствии с литературными данными [13] адсорбция пиридина не сопровождается образованием ковалентных химических связей с адсорбентом. Как видно из рис. 1 (кривая 3), в ИК спектрах присутствуют лишь полосы на частотах  $1438, 1588 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие поглощению на валентных колебаниях C-H молекул  $C_5H_5N$ , адсорбированных в нейтральном состоянии [14].

На рис. 2 представлены спектры ФЛ как свежеприготовленного образца, так и ПК в среде  $NO_2$  при различных давлениях. Спектры представляют собой широкие полосы, являющиеся суперпозицией вкладов от нанокристаллов различных размеров [2]. При напуске молекул  $NO_2$  в вакуумную ячейку с образцом наблюдается гашение ФЛ во всем диапазоне используемых

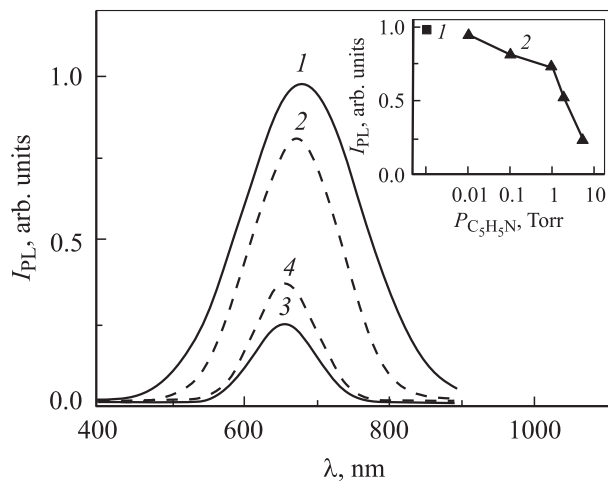
давлений (рис. 2, вставка). При этом интенсивность ФЛ ( $I_{PL}$ ) в атмосфере диоксида азота при  $P_{NO_2} = 10$  Торр уменьшилась более чем в 20 раз относительно  $I_{PL}$  свежеприготовленных образцов.

Кроме того, при адсорбции молекул  $NO_2$  наблюдается сдвиг максимума спектра ФЛ в коротковолновую область. Например, максимум спектра в атмосфере диоксида азота при  $P_{NO_2} = 10$  Торр смещен в коротковолновую область относительно его положения для свежеприготовленного образца на  $\Delta\lambda = 50$  нм (рис. 2).

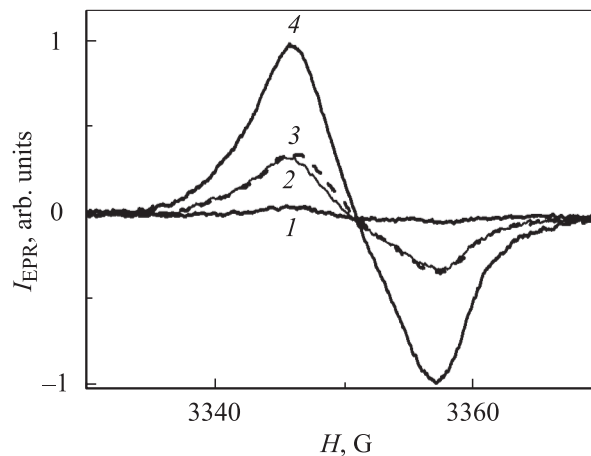
Гашение ФЛ было частично обратимым в цикле (напуск молекул  $NO_2$ )–(последующее вакуумирование). Так, на рис. 2 (кривая 4) для примера показано частичное восстановление интенсивности ФЛ при вакуумировании образцов, находившихся в среде  $NO_2$  при  $P_{NO_2} = 10$  Торр.

Влияние адсорбции пиридина на спектры ФЛ ПК при разных давлениях паров  $C_5H_5N$  показано на рис. 3. В атмосфере  $C_5H_5N$  наблюдается уменьшение величины  $I_{PL}$ , но степень гашения меньше, чем в случае адсорбции  $NO_2$  (рис. 3, вставка). Так,  $I_{PL}$  в атмосфере молекул  $C_5H_5N$  при давлении паров  $P_{C_5H_5N} = 3.8$  Торр уменьшилась примерно в 4 раза по сравнению со свежеприготовленным образцом.

Кроме того, так же, как и при адсорбции  $NO_2$ , взаимодействие молекул  $C_5H_5N$  с поверхностью ПК приводит к сдвигу максимума спектра ФЛ в коротковолновую область, но на меньшую величину. В частности, максимум спектра ФЛ в атмосфере пиридина при  $P_{C_5H_5N} = 3.8$  Торр смещен в коротковолновую область на  $\Delta\lambda = 20$  нм относительно его положения для свежеприготовленного образца (рис. 3).



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции ПК в вакууме и при различных давлениях  $C_5H_5N$ : 1 — вакуум,  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы); 2 —  $P_{C_5H_5N} = 0.1$  Торр; 3 —  $P_{C_5H_5N} = 3.8$  Торр; 4 — последующее вакуумирование до  $10^{-6}$  Торр после напуска  $C_5H_5N$  при  $P_{C_5H_5N} = 3.8$  Торр. На вставке — зависимость интенсивности фотолуминесценции, измеренной в максимуме спектра, от давления газа  $C_5H_5N$ : 1 — свежеприготовленные образцы в вакууме ( $10^{-6}$  Торр), 2 — атмосфера  $C_5H_5N$ .



**Рис. 4.** Спектры ЭПР образцов ПК в вакууме и при различных давлениях  $NO_2$ : 1 — вакуум,  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы); 2 —  $P_{NO_2} = 1$  Торр; 3 — последующее вакуумирование образцов после напуска  $NO_2$  при  $P_{NO_2} = 1$  Торр; 4 —  $P_{NO_2} = 10$  Торр.

Гашение ФЛ также было частично обратимым в цикле (напуск молекул  $C_5H_5N$ )–(последующее вакуумирование). На рис. 3 (кривая 4) показано частичное восстановление интенсивности ФЛ в вакууме после откачки молекул  $C_5H_5N$  при  $P_{C_5H_5N} = 3.8$  Торр.

Отметим, что при взаимодействии используемых в работе молекул с поверхностью кремниевых нанокристаллов регистрируется общее сужение линий ФЛ (см. рис. 2 и 3).

Как следует из изложенного, адсорбция молекул  $NO_2$  и  $C_5H_5N$  вызывает существенные изменения параметров ФЛ ПК. Данные изменения могут быть обусловлены вариациями как излучательного, так и безызлучательного механизмов рекомбинации носителей заряда. Последний, согласно литературным данным [8], реализуется через дефекты на поверхности нанокристаллов в слоях ПК. Поэтому для получения независимой информации о влиянии адсорбции на эти дефекты был проведен цикл измерений спектров ЭПР на образцах ПК.

На рис. 4 приведены спектры ЭПР ПК до и после адсорбции молекул  $NO_2$ . Значения основных параметров (рассчитанные из спектров ЭПР)  $g_{eff} = 2.0064 \pm 0.0005$ ,  $\Delta H = 12 \pm 0.5$  Гс свидетельствуют о том, что регистрируемые в наших экспериментах дефекты представляют собой так называемые  $P_{b0}$ -центры (оборванные связи кремния на границе раздела  $Si/SiO_2$  [15]). Отсутствие характерной для данного типа спиновых центров двухкомпонентной структуры спектра можно объяснить более разупорядоченной сеткой нанокристаллов микропористого кремния по сравнению с мезопористым [16]. Вследствие этого линии в спектре ЭПР уширяются, и в эксперименте регистрируется лишь огибающая линия.

С ростом давления газа  $NO_2$  интенсивность сигнала ЭПР ( $I_{EPR}$ ) увеличивается (рис. 4). На рис. 4 представлен также спектр ЭПР ПК, вакуумированного после напуска диоксида азота при  $P_{NO_2} = 1$  Торр. Видно, что

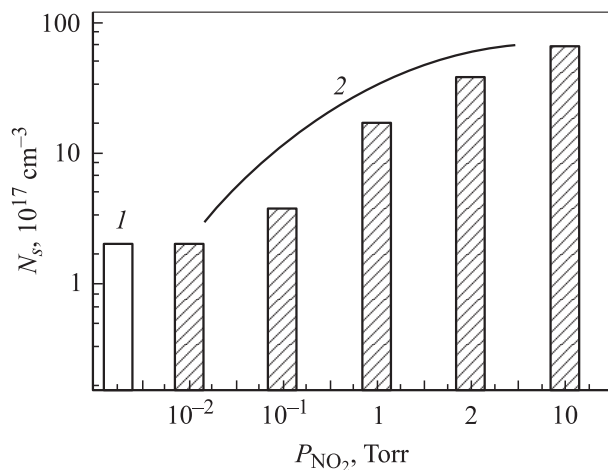


Рис. 5. Зависимость концентрации дефектов  $N_s$  в ПК от давления газа  $\text{NO}_2$ : 1 — вакуум,  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы); 2 — атмосфера  $\text{NO}_2$ .

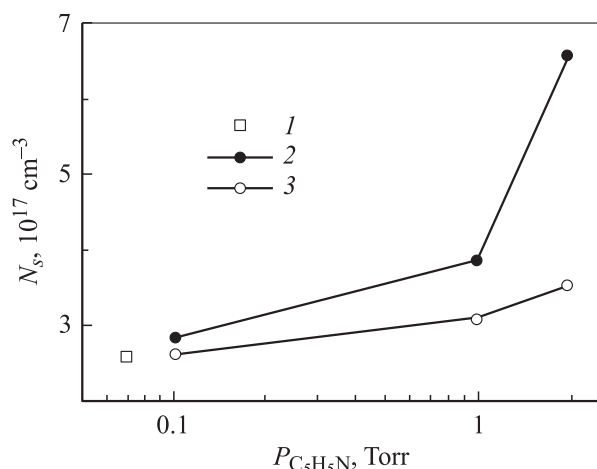


Рис. 6. Зависимость концентрации дефектов в ПК от давления паров  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ : 1 — вакуум,  $10^{-6}$  Торр (свежеприготовленные образцы); 2 — атмосфера  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; 3 — последующее вакуумирование образцов после напуска молекул  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при соответствующем давлении.

при откачке спектр ЭПР практически не меняется. Необратимость сигнала ЭПР в циклах (напуск молекул  $\text{NO}_2$ )–(последующее вакуумирование) была зарегистрирована для всех используемых давлений газа  $\text{NO}_2$ .

Также были рассчитаны концентрации дефектов  $N_s$  в свежеприготовленном ПК и в ПК, подвергнутом воздействию  $\text{NO}_2$  (рис. 5). Как следует из рис. 5, концентрация спиновых центров увеличивается в 30 раз в атмосфере  $\text{NO}_2$  (при  $P_{\text{NO}_2} = 10$  Торр) по сравнению со свежеприготовленным образцом.

При адсорбции молекул  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  так же, как и в предыдущем случае, регистрируется рост концентрации  $P_{b0}$ -центров (рис. 6), причем данный эффект был частично обратимым в цикле (напуск  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )–(последующее вакуумирование).

## 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Согласно развитой нами ранее модели рекомбинационных процессов в кремниевых нанокристаллах [8,17], ФЛ ПК обусловлена излучательной рекомбинацией экситонов в нанокристаллах Si, имеющих распределение по размерам. Как показывает расчет [18], возможность существования экситонов при комнатной температуре в таких системах обусловлена большими энергиями связи ( $E_{\text{exc}}$ ), порядка сотен мэВ. Безызлучательная рекомбинация происходит на поверхностных дефектах. Таким образом, спектр ФЛ, регистрируемый при данной температуре, содержит вклады от нанокристаллов различных размеров, причем величина каждого вклада определяется соотношением вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации в нанокристалле.

Адсорбция может оказывать влияние на оба канала рекомбинации. В [8] были предложены три механизма влияния: образование поверхностных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации; формирование заряженных адсорбционных комплексов, разрушающих своими электрическими полями экситоны; конденсация в порах образца паров жидкостей, характеризующихся высоким значением диэлектрической проницаемости, что ведет к снижению энергии связи экситонов и, следовательно, их концентрации при данной температуре. Все три указанных механизма обуславливают гашение ФЛ в процессе адсорбции.

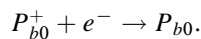
Исходя из вышеизложенного обсудим представленные в работе экспериментальные данные. Мы предполагаем, что уменьшение интенсивности ФЛ при адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при малых давлениях ( $P = 10^{-2} - 10^{-1}$  Торр) обусловлено разрушением экситонов локальными электрическими полями адсорбированных на поверхности ПК кулоновских центров  $(\text{NO}_2)^{-\delta}$ ,  $(\text{NO}_2)^-$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{+\delta}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ . Символ  $\delta$  означает частичный перенос заряда между адсорбатом и адсорбентом ( $0 < \delta < 1$ ). Такой тип адсорбции относится к слабой форме хемосорбции, которая является частично обратимой при комнатной температуре. Формирование указанных комплексов оказывается возможным вследствие высокого сродства к электрону и дырке соответствующих молекул [19].

При адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  при высоких давлениях ( $P > 0.1$  Торр) наряду с формированием указанных выше комплексов с переносом заряда возможны два дополнительных механизма гашения ФЛ. Обсудим это более подробно.

В случае адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  вследствие окисления поверхности ПК происходит образование дефектов типа  $P_{b0}$ -центров, которые, как известно, играют роль центров безызлучательной рекомбинации в кремнии. Этот процесс необратим в цикле (напуск молекул)–откачка. Отметим, что рост концентрации спиновых центров при адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  нельзя объяснить изменением зарядового состояния уже существующих

$P_{b0}$ -центров. Действительно, в ПК, сформированном на подложке  $p$ -типа проводимости, дефекты присутствуют как в нейтральной форме ( $P_{b0}$ ), так и в виде положительно заряженных центров вследствие захвата носителей заряда — дырок ( $P_{b0}^+$ ). Из всех возможных зарядовых состояний оборванных связей кремния ( $P_{b0}$ ,  $P_{b0}^+$ ,  $P_{b0}^-$ ) парамагнитными (а значит, детектируемыми методом ЭПР) являются нейтральные дефекты  $P_{b0}$ . Следовательно, дополнительное отрицательное заряджение поверхности нанокристаллов при формировании комплексов  $\text{NO}_2^-$  может лишь увеличить число свободных дырок в нанокристалле, повысив тем самым число  $P_{b0}^+$ -центров. Последнее должно вести к падению сигнала ЭПР, что противоречит данным эксперимента (рис. 4).

Отмеченный рост концентрации  $P_{b0}$ -центров в атмосфере пиридина (рис. 6), по-видимому, не связан с образованием новых дефектов, но полностью объясняется положительным заряджением поверхности нанокристаллов. Действительно, формирующиеся в результате адсорбции заряженные комплексы  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^{+\delta}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$  отдают в слои ПК электроны (до адсорбции — неосновные носители заряда). Таким образом, в результате захвата электронов нейтральные дефекты заряжаются отрицательно ( $P_{b0}^-$ ), а положительно заряженные центры становятся нейтральными. Увеличение  $N_s$  в атмосфере пиридина (рис. 6) свидетельствует о том, что превалирует реакция



Другой дополнительный механизм гашения ФЛ при высоких давлениях реализуется при заполнении пор образцов диэлектрической жидкостью вследствие конденсации пиридина. Момент конденсации молекул  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  в порах контролировался по возрастанию коэффициента отражения луча He-Ne-лазера от поверхности ПК. Диэлектрическая проницаемость  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  составляет  $\epsilon = 12.3$ , что несколько превышает аналогичную величину для кремния ( $\epsilon_{\text{Si}} = 11.8$ ). Следовательно, согласно [18],  $E_{\text{exc}}$  уменьшается, что приводит к термическому распаду части экситонов и, как следствие этого, к уменьшению интенсивности ФЛ.

Смещение спектра ФЛ в коротковолновую область в атмосфере  $\text{NO}_2$  (рис. 2) можно объяснить уменьшением размеров кремниевых нанокристаллов при окислении. „Голубой“ сдвиг спектра ФЛ в среде  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (рис. 3) обусловлен, по-видимому, большим снижением за счет диэлектрического эффекта величины  $E_{\text{exc}}$  для крупных нанокристаллов, дающих вклад в длинноволновую область спектра.

Наблюдаемый эффект „голубого“ смещения максимума спектра ФЛ может быть также связан с тем, что время релаксации неравновесных носителей заряда уменьшается (эффективность безызлучательной рекомбинации соответственно увеличивается) преимущественно для нанокристаллов с большими поперечными сечениями, люминесцирующих в низкоэнергетической области спектра ФЛ [17]. Действительно, вследствие

малой эффективности ФЛ в исследуемых образцах, очевидно, выполняется следующее соотношение для времен излучательной и безызлучательной рекомбинации:  $\tau_r > \tau_{nr}$ . Это соотношение усиливается при переходе к крупным нанокристаллам за счет роста  $\tau_r$  ( $\tau_r \gg \tau_{nr}$ ) [20].

Наконец, общее сужение спектров ФЛ ПК при адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  можно объяснить, на наш взгляд, следующим образом. Разрушающее действие полей образующихся кулоновских центров  $(\text{NO}_2)^-$  и  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$  будет максимальным для нанокристаллов с наименьшими размерами ( $r$ ), в которых напряженность электрического поля наибольшая ( $E \propto 1/r^2$ ). С другой стороны, энергия связи экситонов уменьшается с ростом размеров нанокристаллов [18]. Таким образом, симметричное гашение всей спектральной полосы ФЛ обусловлено, по-видимому, снижением концентраций экситонов как в нанокристаллах малого размера (за счет большей напряженности кулоновского поля), так и для кристаллов с большими размерами (вследствие малых энергий связи экситонов).

## 5. Заключение

В работе изучено влияние адсорбции акцепторных и донорных молекул пиридина и диоксида азота на рекомбинационные характеристики кремниевых нанокристаллов в слоях ПК и спиновые центры на их поверхности.

Предложены следующие основные механизмы гашения ФЛ в данном материале.

1) Формирование кулоновских центров  $(\text{NO}_2)^-$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$  на поверхности ПК ( $P = 10^{-2} - 10^{-1}$  Торр), локальные электрические поля которых разрушают экситоны в нанокристаллах.

2) Образование  $P_{b0}$ -центров при адсорбции  $\text{NO}_2$  ( $P > 0.1$  Торр) вследствие окисления слоев ПК. При этом свободные носители заряда, возникающие при распаде экситонов, могут эффективно рекомбинировать безызлучательно на дефектах, что приводит к уменьшению величины  $I_{\text{PL}}$ .

3) Заполнение пор диэлектрической жидкостью в среде  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (при  $P > 1$  Торр) вследствие конденсации пиридина в порах образцов. Данный процесс ведет к снижению  $E_{\text{exc}}$  и, как следствие, к термической диссоциации экситонов при данной температуре.

Авторы благодарны В.Ю. Тимошенко за полезные дискуссии. Е.А. Константинова выражает благодарность за финансовую поддержку работы по гранту Президента Российской Федерации (грант № МК-2036.2003.02).

Работа также поддержана программой Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1153).

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] W. Theib. Surf. Sci. Rep., **29**, 91 (1997).
- [3] С.П. Зимин. ФТП, **34**, 359 (2000).

- [4] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [5] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Lerondel, G. Sberveglieri. *Mater. Sci. Eng.*, **69–70**, 210 (2000).
- [6] K.H. Li, S. Tsai, J. Sarathy, J.C. Campbell. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3192 (1993).
- [7] M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 481 (1994).
- [8] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. *ФТП*, **30**, 1479 (1996).
- [9] S. Fellah, R.V. Wehrspohn, N. Gabouze, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J. Luminesc.*, **80**, 109 (1998).
- [10] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, F. Koch. *Phys. Status Solidi B*, **222**, R1 (2000).
- [11] L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A.M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Carrone, G. Amato. *Phys. Rev. B*, **64**, 205 308 (2001).
- [12] Л. Беллами. *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул* (М., Мир, 1971).
- [13] А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. *Начала органической химии* (М., Химия, 1974) т. 2.
- [14] G. Mattei, V. Valentini, V.A. Yakovlev. *Surf. Sci.*, **502–503**, 58 (2002).
- [15] H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka. *Phys. Rev. B*, **47**, 10 899 (1993).
- [16] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng.*, **69–70**, 11 (2000).
- [17] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.А. Константинова, А.И. Ефимова, А.В. Павликов, В.Ю. Тимошенко. *УФН*, **168**, 577 (1998).
- [18] М.Г. Лисаченко, В.Ю. Тимошенко. *Вестн. МГУ. Сер. Физика*, **5**, 30 (1999).
- [19] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of donor and acceptor molecule adsorption on recombination properties of silicon nanocrystals

*E.A. Konstantinova, Yu.V. Ryabchikov, L.A. Osminkina, A.S. Vorontsov, P.K. Kashkarov*

M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Physics Department,  
119992 Moscow, Russia

**Abstract** Influence of donor and acceptor molecule adsorption on photoluminescence and electron paramagnetic resonance spectra has been investigated. The quenching of porous silicon photoluminescence, shift of photoluminescence spectrum maximum to the short wave range and the increase of electron paramagnetic resonance signal under dioxide nitrogen and pyridine adsorption have been observed. Obtained results are explained by a model of the exciton radiative recombination in porous silicon, which accounts for the formation of  $(\text{NO}_2)^-$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$  charged complexes and defects (like that of silicon dangling bonds) on the surface of silicon nanocrystals.