

# Решающая роль синглетной формы кислорода в формировании фотолюминесценции нанопористого кремния

© Л.В. Беляков<sup>¶</sup>, Ю.С. Вайнштейн, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели

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

(Получена 13 апреля 2009 г. Принята к печати 20 апреля 2009 г.)

Показано, что нанопористый кремний, изготовленный электрохимическим способом на кремнии *p*-типа ( $1-4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) в полной темноте, практически не обладает фотолюминесценцией в видимой области спектра. Фотолюминесцентные свойства возникают после облучения слоя пористого кремния белым светом в водно-спиртовом растворе HF. Эффект объясняется действием на слой пористого кремния синглетной формы молекулярного кислорода, возникающей при контакте растворенного кислорода и слоя пористого кремния при освещении.

PACS: 78.55.Mb, 78.55.Ap

## 1. Введение

Почти 20 лет известно, что пористый кремний с размерами кристаллитов порядка нанометров — нанопористый кремний (НПК) — обладает интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра [1]. Было показано, что существенное влияние на интенсивность и спектральный состав ФЛ оказывает освещение кремниевых подложек в ходе формирования НПК [2,3]. В последние годы было обнаружено, что НПК действует как эффективный фотосенсибилизатор для генерации возбужденных состояний молекулярного кислорода, так называемой синглетной формы молекулярного кислорода, обладающей окисляющими свойствами [4,5]. В [6] показано, что этот эффект наблюдается и в водных растворах при наличии растворенного в воде кислорода. Недавно было также показано [7], что при фотоэлектрохимическом формировании НПК по мере увеличения количества НПК начинается генерация синглетного кислорода из растворенного в электролите кислорода. Этот процесс приводит к окислению поверхности нанокристаллитов кремния, изменению характера ее пассивации и сопровождается заметным усилением ФЛ.

В данной работе всесторонне рассматривается влияние синглетного кислорода на люминесцентные свойства НПК.

## 2. Методика эксперимента

Исходные образцы изготавливались в полной темноте. Пластины монокристаллического кремния *p*-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением  $1-4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  подвергались электрохимическому травлению в водно-этанольном растворе плавиковой кислоты ( $48\% \text{ HF} : \text{Et} = 1 : 1$ ) при плотности тока  $10-20 \text{ mA/cm}^2$  в течение  $10-15$  мин. Образцы промывались в спирте и сушились на воздухе при комнатной температуре также в темноте.

В дальнейшем образцы вновь погружались в раствор того же состава и освещались белым светом галогеновой лампы мощностью 20 Вт без приложения внешнего напряжения. Интенсивность облучения была калибрована болометрическим измерителем ИМО-2Н и регулировалась изменением расстояния от лампы до образца в пределах от 2 до  $70 \text{ мВт/см}^2$ . До и после обработки образцы были защищены от случайного воздействия света.

Измерялись спектры квазистационарной ФЛ (задержка регистрации относительно максимума лазерного импульса — 1.2 мкс) при возбуждении импульсным лазером АИЛ-3 с  $\lambda = 337 \text{ нм}$  при комнатной температуре. Спектры пропускания слоев НПК в дальней инфракрасной области измерялись с помощью фурье-спектрометра Shimadzu 4300 (FTIR-спектры) в интервале  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2-4 \text{ см}^{-1}$ .

## 3. Результаты измерений

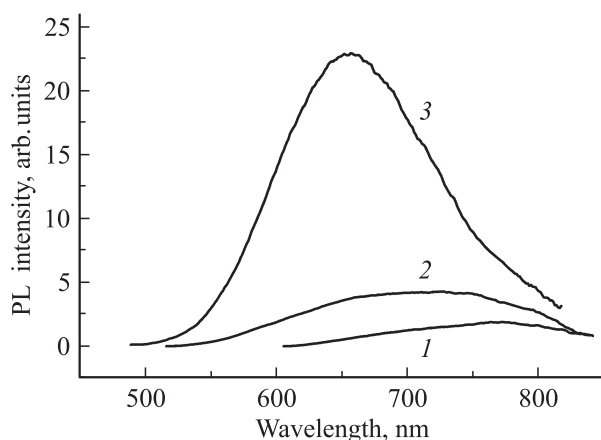
Исходные образцы, изготовленные в полной темноте, обладают весьма слабой ФЛ (рис. 1, кривая 1). При выдерживании таких образцов в свежеприготовленном растворе в течение 10 мин также в темноте их ФЛ незначительно увеличивается — примерно в 3–4 раза (рис. 1, кривая 2). И только выдерживание образцов в растворе с одновременным их освещением белым светом в течение того же времени приводит к резкому усилению ФЛ — на порядок и более (рис. 1, кривая 3). Следует отметить, что наряду с увеличением ФЛ имеет место значительное смещение максимума ФЛ в коротковолновую область спектра.

Зависимость спектров ФЛ от интенсивности облучения белым светом при постоянной экспозиции носит немонотонный характер (рис. 2). Уже облучение белым светом мощностью  $2 \text{ мВт/см}^2$  приводит к возрастанию ФЛ в несколько раз и незначительному коротковолновому сдвигу максимума ФЛ по сравнению с образцом, выдержанным в электролите в темноте

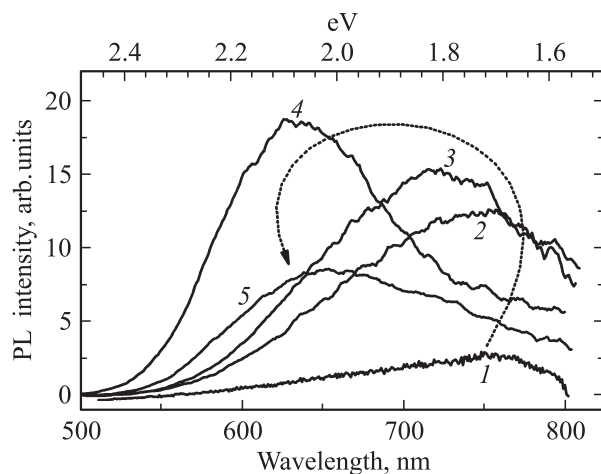
<sup>¶</sup> E-mail: Ludvig.Belyakov@mail.ioffe.ru

(рис. 2, кривые 1–2). При дальнейшем увеличении мощности облучения интенсивность ФЛ возрастает, максимум заметно сдвигается в коротковолновую область спектра, а при очень больших мощностях облучения (более  $50 \text{ мВт/см}^2$ ) происходит уменьшение интенсивности ФЛ и сдвиг максимума обратно, в сторону длинных волн (рис. 2, кривые 3–5). Но и в последнем случае интенсивность ФЛ остается существенно больше интенсивности ФЛ исходного образца.

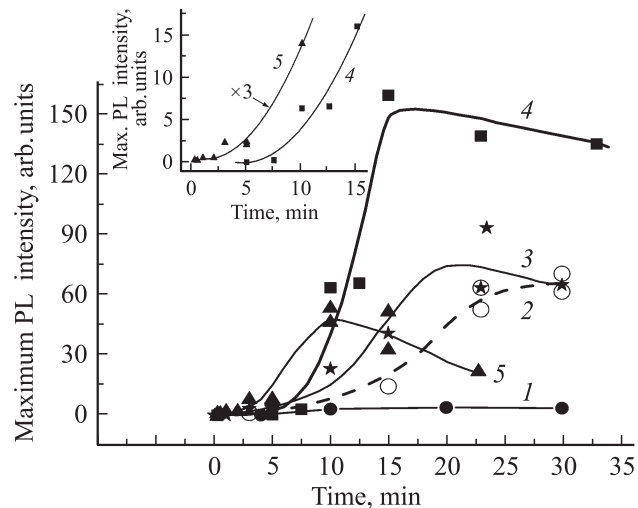
На интенсивность ФЛ экспонированных образцов сильно влияет также длительность экспозиции, но по-разному, в зависимости от мощности облучения. На рис. 3 приведены данные по интенсивности ФЛ (в максимуме спектра) для образцов, подвергнутых различным по длительности экспозициям в растворе и при разной мощности облучения белым светом. На всех



**Рис. 1.** Спектры ФЛ образцов НПК: 1 — исходного — изготовленного, промытого этанолом и высушенного в темноте, 2–3 — выдержанных в растворе в течение 10 мин; 2 — в темноте, 3 — при освещении белым светом ( $30 \text{ мВт/см}^2$ ).



**Рис. 2.** Спектры ФЛ образцов НПК, подвергнутых обработке в стандартном растворе при облучении белым светом различной мощности,  $\text{мВт/см}^2$ : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 23, 5 — 68. Время обработки 5 мин.

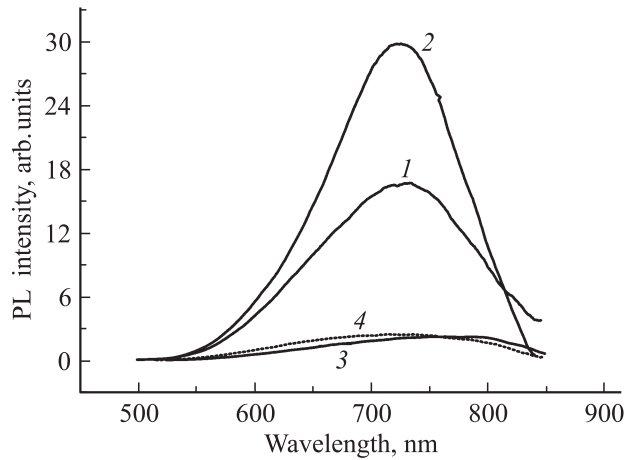


**Рис. 3.** Зависимости интенсивности в максимуме спектра ФЛ от времени экспозиции в стандартном растворе при разной мощности облучения,  $\text{мВт/см}^2$ : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 23, 5 — 68. На вставке — начальные участки кривых 4 и 5 и их квадратичная аппроксимация.

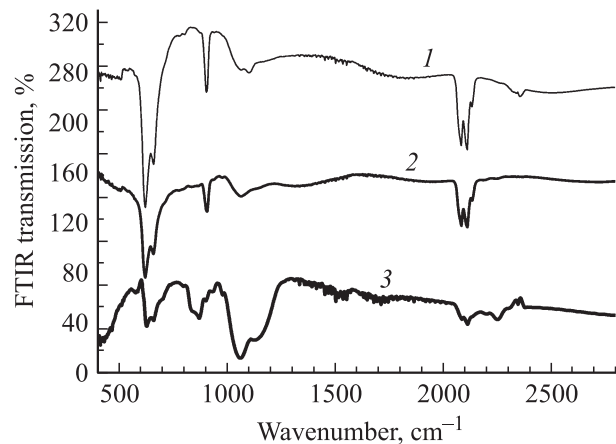
зависимостях наблюдается начальный участок незначительного роста ФЛ, после чего начинается возрастание интенсивности ФЛ по квадратичному закону (см. вставку на рис. 3). При использованных длительностях экспозиции (до 33 мин) и небольшой мощности облучения мы наблюдаем рост ФЛ с выходом на насыщение (рис. 3, кривая 2). С увеличением мощности облучения кривая ФЛ растет круче и выходит на насыщение при меньших экспозициях (рис. 3, кривая 3), а после выхода на насыщение при больших длительностях наблюдается небольшой спад (рис. 3, кривая 4). При дальнейшем увеличении мощности облучения (до  $70 \text{ мВт/см}^2$ ) интенсивность ФЛ падает (рис. 3, кривая 5). Таким образом, максимальное значение ФЛ достигается при использовании некоторых промежуточных мощностей облучения и экспозиций (см. рис. 2).

Влияние на интенсивность ФЛ присутствующего в растворе кислорода было подтверждено экспериментами, аналогичными [8], — предварительной продувкой раствора воздухом, т.е. обогащением его растворенным кислородом. Кроме того, проводилось удаление исходно имевшегося в растворе растворенного кислорода путем продувки раствора водородом. На рис. 4 показаны спектры ФЛ четырех образцов после экспозиции в исходном растворе, а также в растворах, обогащенных и обедненных кислородом. Видно, что насыщение раствора кислородом увеличивает ФЛ в несколько раз (рис. 4, кривые 1–2), а у образцов, находившихся в растворе, лишенном кислорода, ФЛ практически отсутствует после обработки как в темноте, так и на свету (рис. 4, кривые 3–4).

Изменения FTIR-спектров пропускания (рис. 5) аналогичны описанным в [7] в случае изготовления НПК



**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов, подвергнутых обработке в растворах: 1 — исходном, 2 — насыщенном кислородом, 3 и 4 — обедненном кислородом в темноте и на свету.



**Рис. 5.** FTIR-спектры образцов НПК: 1 — исходного, 2 и 3 — выдержанных в стандартном растворе в течение 10 мин; 2 — в темноте, 3 — при освещении белым светом ( $30 \text{ мВт/см}^2$ ). Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

при освещении. Из рис. 5 следует, что после выдерживания образцов в растворе при одновременном освещении сильно ослабляется пассивация поверхности НПК водородом, возникают полосы поглощения на связях с кислородом  $1070\text{--}1170 \text{ см}^{-1}$  и  $840\text{--}875 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы, приписываемые так называемым *oxide-back-bonded stretching SiH* связям. В нашем случае это полосы  $\text{SiO}_2\text{--SiH}$  ( $2197 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{O}_3\text{--SiH}$  ( $2248 \text{ см}^{-1}$ ).

#### 4. Обсуждение результатов

Как уже указывалось во Введении, фотосенсибилизационные свойства пористого кремния проявляются в образовании синглетного кислорода из триплетного при освещении НПК в присутствии кислорода. Основываясь на приведенных выше результатах наших эксперимен-

тов и на известных литературных данных, рассмотрим различные варианты взаимодействия синглетного кислорода с НПК в различных средах и проявление этого взаимодействия в изменении свойств НПК. Возможны следующие процессы.

1. Прежде всего известно гашение ФЛ НПК при освещении НПК в атмосфере кислорода (или воздуха) [4,9]. Химически активные молекулы синглетного кислорода вызывают фотоокисление НПК и создание дополнительных безызлучательных центров [9] в отличие от естественного окисления, которое увеличивает квантовый выход, залечивая оборванные связи [10].

2. Для практического использования фотосенсибилизационных свойств НПК интерес представляет генерация синглетного кислорода в различных жидкостях, содержащих вещества, способные эффективно окисляться под действием синглетного кислорода [8].

3. Если в используемом водном растворе не содержится таких веществ, то синглетный кислород, будучи сильным окислителем, атакует собственно НПК, изменяя интенсивность и спектры ФЛ.

4. При больших освещенностях наблюдаются случаи, когда наряду с усилением ФЛ происходит сдвиг ее максимума в длинноволновую область.

В наших экспериментах с освещением НПК в водных растворах мы наблюдаем последние два процесса.

Прежде всего отметим увеличение интенсивности ФЛ в видимой и ближней ИК-области спектра при выдерживании НПК в растворе в темноте и дальнейший рост ФЛ при небольших освещенностях (рис. 2, кривые 1 и 2). Причиной роста ФЛ в темноте является окисление пористого кремния растворенным кислородом, приводящее к изменению характера пассивации НПК. Эти выводы подтверждаются экспериментами с насыщением раствора кислородом и измерением FTIR-спектров.

При небольшой концентрации образующихся молекул синглетного кислорода меняется пассивация НПК — водородная пассивация заменяется на водородно-кислородную. Этот процесс усиливает ФЛ нанокристаллитов. Еще в 1995 г. усиление интенсивности ФЛ связывали с возникновением поглощения на связях кремния с кислородом [11]. В работах [6,9] отмечалось, что генерация синглетного кислорода при фотовозбуждении нанокристаллитов кремния всегда сопровождается появлением на спектрах FTIR *oxide-back-bonded* полос поглощения. Можно сделать вывод, что при генерации синглетного кислорода в силу его большой химической активности происходит внедрение атомов кислорода под поверхностный слой атомов кремния при частичном сохранении водородной пассивации. В какой-то мере позволительно считать появление *oxide-back-bonded* полос в спектрах FTIR индикатором генерации синглетного кислорода. Одновременно, поскольку в составе водного раствора присутствуют ионы фтора, которые обеспечивают растворение при окислении кремния оксида кремния, размеры нанокристаллитов уменьшаются, что обуславливает коротковолновый сдвиг спектров ФЛ



**Рис. 6.** ФЛ в расширенном пучке УФ излучения образца НПК, обработанного в растворе с освещением через трафарет (черные буквы **Porous Silicon** на прозрачной пленке). Центр образца — оранжевый, периферия — красная, буквы не светятся. Увеличение  $4\times$ .

и дальнейшее увеличение ФЛ (рис. 2, кривые 2–4). При мощности более  $50 \text{ мВт/см}^2$  мы наблюдаем ослабление ФЛ со сдвигом в длинноволновую сторону (рис. 2, кривая 5). Судя по всему, в этих условиях под действием синглетного кислорода начинается процесс растворения самых мелких нанокристаллитов.

Таким образом, интенсивность ФЛ при освещении НПК в растворе определяется одновременным действием двух факторов, связанных с генерацией синглетного кислорода, — изменением характера пассивации поверхности НПК и изменением размеров нанокристаллитов. Об одновременном протекании двух процессов, влияющих на характер ФЛ, свидетельствует квадратичный рост ФЛ, показанный на вставке к рис. 3.

## 5. Заключение

Нанопористый кремний, изготовленный в полной темноте электрохимическим способом на кремнии *p*-типа, характеризуется слабой стационарной фотолюминесценцией в видимой области спектра.

После выдержки слоя пористого кремния в водно-этанольном растворе, содержащем HF, при освещении белым светом (без приложения тока) и при оптимальном выборе времени экспозиции и мощности облучения можно получить многократное (до 2 порядков) усиление фотолюминесценции нанопористого кремния со сдвигом полосы в коротковолновую видимую область спектра.

Свойства полученных слоев хорошо укладываются в концепцию образования синглетного кислорода, предложенную Ковалевым и соавт. [4,5]. Наглядным примером усиления фотолюминесценции является приводимая на рис. 6 фотография слоя НПК, облученного в растворе белым светом через трафарет. Необлученные буквы не люминесцируют и остаются значительно более темными, чем освещенный НПК.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-2951-2008-2, Российско-Украинского гранта РФФИ 08-02-90497-Укр\_а.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10), 1046 (1990).
- [2] V.V. Doan, M.J. Sailor. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (8), 619 (1992).
- [3] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1961 (1993).
- [4] D. Kovalev, E. Gross, N. Kuentzer, F. Koch, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (13), 137401 (2002).
- [5] D. Kovalev, M. Fujii. (Review). *Adv. Mater.*, **17**, 1 (2005).
- [6] M. Fujii, N. Nishimura, H. Fumon, S. Hayashi, D. Kovalev, B. Goller, J. Diener. *J. Appl. Phys.*, **100**, 124302 (2006).
- [7] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. *ФТП*, **41** (12), 1473 (2007).
- [8] M. Fujii, M. Usui, S. Hayashi, E. Gross, D. Kovalev, N. Kuentzer, J. Diener, V.Yu. Timoshenko. *J. Appl. Phys.*, **95** (7), 3689 (2004).
- [9] D. Kovalev, E. Gross, J. Diener, V.Yu. Timoshenko, M. Fujii. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (16), 3590 (2004).
- [10] T. Maruyama, S. Ohtani. *Appl. Phys. Lett.*, **65** (11), 1346 (1994).
- [11] P. O’Keeffe, Y. Aoyagi, S. Komuro, T. Kato, T. Morikama. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (7), 836 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

## Crucial role of oxygen singlet form in arising of nanoporous silicon photoluminescence

L.V. Belyakov, Yu.S. Vainshtein, D.N. Goryachev, O.M. Sreseli

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

**Abstract** Nanoporous silicon fabricated electrochemically at *p*-Si chip ( $1\text{--}4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ) in total darkness is shown to have practically no photoluminescence in the visible. Photoluminescent properties enhance after illumination the porous silicon layer to white light in the water-alcohol solution of HF. The effect is explained by the action of singlet form of molecular oxygen arising in turn at the contact of dissolved oxygen and porous silicon layer during illumination.