

На правах рукописи

Рябчиков Юрий Витальевич

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОКРУЖЕНИЯ КРЕМНИЕВЫХ  
НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук  
Тимошенко Виктор Юрьевич

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
Белогорохов Александр Иванович

доктор физико-математических наук  
Иванов Андрей Валентинович

**Ведущая организация:** Институт Общей Физики  
им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится “22” ноября 2007 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, криогенный корпус, аудитория 2-05а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “22” октября 2007 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.70

доктор физико-математических наук

Г.С. Плотников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы** представленных исследований обусловлена перспективой широкого применения структур, содержащих кремниевые нанокристаллы, в современных оптоэлектронных технологиях и микроэлектронике. Важным примером указанных объектов является пористый кремний (ПК), представляющий собой совокупность кремниевых нанокристаллов (nc-Si), разделенных пустотами (порами) [1]. В отличие от объемного монокристаллического кремния (c-Si), ПК обладает эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимом диапазоне спектра при комнатной температуре [2]. Большинство существующих моделей объясняют ФЛ образцов ПК, принимая во внимание квантовый размерный эффект для носителей заряда в nc-Si. Поскольку слои ПК обладают большой удельной поверхностью, достигающей  $10^3$  м<sup>2</sup>/г, окружающая среда оказывает значительное влияние на его оптоэлектронные свойства. Это значительно осложняет практическое использование ПК, в частности, создание светоизлучающих устройств на его основе. В то же время, ПК может рассматриваться как модельный объект для изучения роли молекулярного окружения на процессы релаксации энергии фотовозбужденных носителей заряда в структурах полупроводниковых нанокристаллов. Поэтому исследование влияния адсорбции различных газов и красителей на свойства nc-Si имеет большое значение.

**Цель работы** – исследование влияния молекулярного окружения nc-Si на процессы излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда с одновременным контролем концентрации спиновых центров и химического состава адсорбционного покрытия поверхности нанокристаллов кремния.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать фотолюминесцентные свойства образцов ПК с адсорбированными молекулами органических красителей и изучить возможность переноса энергии между экситонами в nc-Si и молекулами органических красителей, адсорбированных на их поверхности.

2. С использованием метода фотолюминесценции исследовать влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на процессы релаксации энергии фотовозбужденных носителей зарядов в nc-Si с одновременным контролем концентрации спиновых центров и химического состава поверхности кремниевых нанокристаллов.
3. Изучить особенности фотосенсибилизации генерации синглетного кислорода в ПК и влияние данного процесса на ФЛ свойства nc-Si в зависимости от давления молекул кислорода. Экспериментально определить эффективность и время передачи энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода, адсорбированных на поверхности nc-Si, и исследовать зависимость этих параметров от пористости образцов ПК.
4. Исследовать ФЛ свойства водных суспензий кремниевых нанокристаллов и изучить процесс фотосенсибилизации генерации синглетного кислорода в них. Сравнить эффективность генерации синглетного кислорода в порошках и водных суспензиях кремниевых нанокристаллов.

Для решения поставленных задач был применен комплекс различных **методов исследования**, таких как спектроскопия ФЛ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и инфракрасная спектроскопия (ИК) спектроскопия, позволяющих изучать оптоэлектронные свойства nc-Si и осуществлять контроль химического состава их поверхности и концентрации спиновых центров.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением набора взаимно-дополняющих экспериментальных методик, детальным рассмотрением физических явлений и процессов в исследуемых низкоразмерных объектах.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Обнаружено, что спектры ФЛ органических молекул антрацена и красителя родамина Б, адсорбированных на поверхности nc-Si, различаются для

образцов пористого кремния с различными размерами пор и кремниевых нанокристаллов.

2. Установлено, что адсорбция донорных и акцепторных молекул приводит к гашению ФЛ ПК вследствие образования в результате адсорбции на поверхности  $nc-Si$  кулоновских центров.
3. Получены зависимости эффективности и времени передачи энергии от экситонов, локализованных в  $nc-Si$ , к адсорбированным на их поверхности молекулам кислорода, от пористости образцов ПК, свидетельствующие об увеличении эффективности процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода в высокопористых образцах.
4. Установлено влияние фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в ПК на интенсивность сигнала электронного парамагнитного резонанса от дефектов - оборванных связей кремния на поверхности  $nc-Si$ , которое находится в согласии с результатами, полученными методом ФЛ.
5. Обнаружена фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в водных суспензиях кремниевых нанокристаллов и показана возможность практического использования данного эффекта.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертации:

1. Обнаружено, что спектры ФЛ органических молекул антрацена и красителя родамина Б адсорбированных на поверхности  $nc-Si$  различаются для образцов микропористого и мезопористого кремния.
2. Установлено, что обратимое гашение ФЛ микропористого кремния в результате адсорбции акцепторных молекул диоксида азота и парабензохинона и донорных молекул пиридина и аммиака обусловлено формированием на поверхности  $nc-Si$  кулоновских центров.
3. Впервые измерены зависимости эффективности и времени передачи энергии от экситонов, локализованных в  $nc-Si$ , к адсорбированным на их поверхности молекулам кислорода, от пористости образцов ПК.

4. Обнаружено влияние фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в пористом кремнии на интенсивность сигнала электронного парамагнитного резонанса от дефектов - оборванных связей кремния на поверхности nc-Si.
5. Впервые получены водные суспензии кремниевых нанокристаллов, обладающие высокой эффективностью ФЛ, и обнаружена фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода в них.

**Научная и практическая ценность** работы состоит в получении данных, характеризующих фотоэлектронные свойства nc-Si, модифицированные при адсорбции различных молекул, а также влияние молекулярного окружения нанокристаллов на их фотолюминесцентные свойства. С практической точки зрения, данные по влиянию адсорбции донорных и акцепторных молекул важны для создания сенсоров на основе ПК. Полученные результаты по генерации синглетного кислорода в порошках nc-Si и водных суспензиях на их основе могут быть полезны в области биомедицины.

**Личный вклад.** Все исследуемые образцы были изготовлены автором диссертационной работы лично. Роль диссертанта в экспериментальном исследовании оптических свойств полученных низкоразмерных кремниевых структур является определяющей.

**Апробация результатов работы.**

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 40 работах, из которых 7 статей и 33 тезисов конференций. Апробация проходила на следующих конференциях: 4 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2002; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов, секция «физика», Москва, 2003; Международная конференция «Оптика, оптоэлектроника и технологии», Ульяновск, 2003; X Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2003; Международная конференция «Современные проблемы физики и высокие технологии», Томск, 2003; III

Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2003», Санкт-Петербург, 2003; 5 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2003; Porous semiconductors – science and technology, Cullera-Valencia, Испания, 2004; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов, секция «физика», Москва, 2004; Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2004; Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2004», Санкт-Петербург, 2004; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов, секция «физика», Москва, 2005; XII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2005; ICANS 21, Лиссабон, Португалия, 2005; International conference Functional Materials 2005, Крым, Украина, 2005; IV Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2005», Санкт-Петербург, 2005; 7 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2005; Porous semiconductors – science and technology, Барселона, Испания, 2006; XVI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 2006; XIV республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов по физике конденсированного состояния, Гродно, 2006; XXXV International School on the Physics of Semiconducting Compounds Jaszowiec 2006, Варшава, 2006; Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2006; Advanced Laser Technologies (ALT'06), Брашов, Румыния, 2006; 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Молдова, 2006; Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики – 2006», Санкт-Петербург, 2006; XII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2006, Москва, 2006; 8 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-

Петербург, 2006; XXXVI International School on the Physics of Semiconducting Compounds Jaszowiec 2007, Варшава, 2007.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы из 122 наименований. Общий объем работы составляет 136 страниц машинописного текста, включая 45 рисунков и 1 таблицу.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности.

**Первая глава** является обзором литературы и посвящена изложению данных по структурным, электронным и оптическим свойствам nc-Si. **В разделе 1.1.1** содержится информация о получении nc-Si методом электрохимического травления, обсуждаются процессы, протекающие во время электрохимической обработки, а также зависимость основных параметров полученных кремниевых наноструктур от условий приготовления. Представлены основные на сегодняшний день модели, объясняющие формирование пор во время травления. **В разделе 1.1.2** представлены зависимости скорости роста пленки ПК от плотности тока травления и уровня легирования кристаллического кремния. Кроме того, приведена информация об исследовании структурных свойств nc-Si, полученных на различных подложках, методами электронной микроскопии и дифракции электронов. Проведена классификация пористых материалов в соответствии с принципом IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), определяющая тип пористого материала в зависимости от размера пор [3]. В частности, рассмотрены так называемые мезопористый ПК (мезо-ПК) и микропористый ПК (микро-ПК). Далее представлены основные модели, объясняющие природу ФЛ в микро-ПК. В настоящий момент, большинство исследователей объясняет видимую ФЛ в данном материале квантово-размерным эффектом, возникающим при уменьшении размеров составляющих



его nc-Si. Установлено, что в nc-Si с размерами 1-4 нм экситоны обладают большими энергиями связи и поэтому стабильны при комнатной температуре. Рассмотрено влияние температуры и интенсивности возбуждающего излучения на ФЛ свойства ПК. **В разделе 1.2.1** обобщены литературные данные по влиянию донорных и акцепторных молекул на свойства ПК. Выделены основные механизмы указанного влияния. **В разделе 1.2.2** рассмотрены оптические характеристики молекул органических красителей в пористых диэлектриках, а также в пористых полупроводниках. **Раздел 1.2.3** посвящен изучению генерации синглетного кислорода в ПК. Рассмотрена электронная конфигурация молекулы кислорода и фотолюминесцентная диагностика генерации синглетного кислорода в ансамблях nc-Si. В конце главы в **разделе 1.3** сформулированы выводы из обзора литературы и поставлены задачи исследования.

**Во второй главе** дано описание используемых в работе образцов и методики проведения экспериментов.

**В разделе 2.1** изложена методика приготовления ПК. Образцы были получены методом электрохимического травления слабо легированных пластин c-Si p-типа проводимости в электролите, состоящим из смеси плавиковой кислоты и этилового спирта, взятых в соотношении 1:1. Толщина слоев ПК определялась с помощью оптического микроскопа METAM PV 22, а пористость рассчитывалась гравиметрическим методом. **В разделе 2.2** описывается приготовление используемых в работе растворов органических красителей антрацена и родамина Б, обсуждаются способы получения и очистки адсорбатов. Диоксид азота был получен в результате проведения химической реакции:  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Далее полученный газ пропускался через колбу с осушителем. Очистка парабензохинона производилась путем перегонки промышленного химически чистого реактива в вакуумной системе. Также в экспериментах использовался полученный промышленным способом особо чистый пиридин. Далее, **в разделе 2.3**, описаны экспериментальные методы и приборы, использованные в работе. **В разделе 2.3.1** описана регистрация

спектров инфракрасного поглощения с помощью ИК Фурье-спектрометра Perkin Elmer в спектральном диапазоне  $400 - 6000 \text{ см}^{-1}$  и разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Для адсорбционных исследований использовалась вакуумная ИК-ячейка, также позволяющая проводить измерения в широком диапазоне температур. Спектры ЭПР регистрировались на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS 500 (рабочая частота 9.5 ГГц – X-диапазон, чувствительность  $5 \cdot 10^{10}$  спин/Гц). В разделе 2.3.2 представлена схема экспериментальной установки для измерения спектров и кинетик ФЛ. В качестве источников возбуждения использовалось излучение импульсного азотного лазера с длиной волны 337 нм (энергия квантов 3.7 эВ), длительностью импульса 10 нс и энергией в импульсе  $20 \text{ мДж/см}^2$ , а также излучение непрерывного аргонового лазера с длиной волны 488 нм (энергия квантов 2.5 эВ) и интенсивностью возбуждения  $I_{\text{exc}} = 20 \text{ мВт/см}^2$ . Сигнал ФЛ фокусировался с помощью системы линз на входную щель монохроматора, в котором проводилось спектральное разложение сигнала. Для отсекаания высших гармоник возбуждающего излучения и неиспользуемых диапазонов спектра применялись светофильтры. Регистрация спектров и кинетик ФЛ проводилась с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) ФЭУ-100, ФЭУ-136 и охлаждаемых ФЭУ-62 и Hamamatsu RS 632-01 в спектральном диапазоне 300-1200 нм. Образцы помещались в кварцевую ячейку, что позволяло проводить измерение ФЛ ПК в вакууме ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па), на воздухе или в атмосфере исследуемых молекул при фиксированном давлении. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

**Третья глава** посвящена исследованию ФЛ nc-Si в слоях ПК с различным молекулярным окружением нанокристаллов.

В разделе 3.1 описываются эксперименты по измерению ФЛ органических молекул антрацена и родамина Б в матрицах мезо-ПК и микро-ПК, а также в спиртовых растворах различной концентрации. Кроме того, приведены данные по сравнению ФЛ исследуемых органических молекул со случаем, когда они были адсорбированы на поверхность подложки c-Si, а также по влиянию молекул красителей на экситонную ФЛ nc-Si в слоях микро-ПК.

Спектры ФЛ молекул антрацена в различных матрицах показаны на рисунке 1. Для спектра ФЛ спиртового раствора антрацена помимо основного максимума, соответствующего электронному переходу, наблюдается ряд дополнительных пиков, так называемых вибронных повторений. При адсорбции антрацена на поверхность c-Si и в ПК обнаружено изменение формы спектра ФЛ антрацена за счет

перераспределения энергии между отдельными пиками.

Как видно из рисунка 1, форма спектральных линий имеет похожий характер в случае c-Si и мезо-ПК, отличаясь лишь

интенсивностью линий. Это может быть связано с большим размером пор в мезо-ПК (~ 10 нм), что

говорит о том, что молекулы в крупных порах ведут себя так же, как молекулы на поверхности c-Si. При переходе от мезо-ПК к микро-ПК, с порами ~ 1-2 нм, наблюдается изменение формы спектра. Также из рисунка 1 видно, что происходит значительное уширение линии в случае микро-ПК, что характерно для систем с интенсивным переносом энергии или с повышенной неоднородностью электрических полей, в которых находятся отдельные молекулы (что характерно для мелких пор с большой кривизной стенок).

На рисунке 2 представлены характерные спектры ФЛ родамина Б в спиртовом растворе, на поверхности c-Si и в образцах мезо- и микро-ПК. При адсорбции молекул родамина Б на поверхность c-Si наблюдается сдвиг положения максимума в длинноволновую область спектра с одновременным увеличением полуширины спектра в 2 раза. При адсорбции молекул красителя в поры мезо-ПК происходит похожее изменение спектра, что можно объяснить

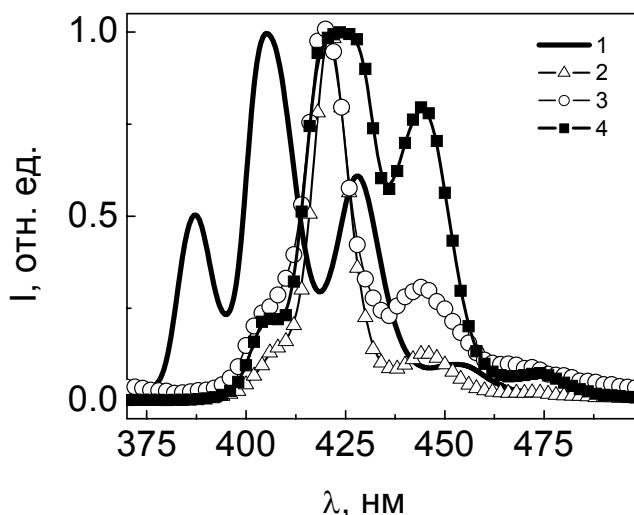


Рисунок 1. Спектры ФЛ антрацена в спиртовом растворе (1), на поверхности c-Si (2), в мезо-ПК (3) и в микро-ПК (4).

большими размерами пор в этом случае и похожим поведением молекул в порах и на поверхности c-Si.

В спектре ФЛ родамина Б в мезо-ПК заметно появление пика на длине волны 610 нм, который соответствует люминесценции димеров красителя. Это свидетельствует о большей концентрации молекул красителя в порах, чем на поверхности c-Si и, возможно, наличии переноса энергии по слою молекул. При внедрении красителя в поры микро-ПК наблюдается незначительный сдвиг максимума спектра по сравнению с раствором при значительном увеличении полуширины спектра. Как и в случае антрацена это можно объяснить более

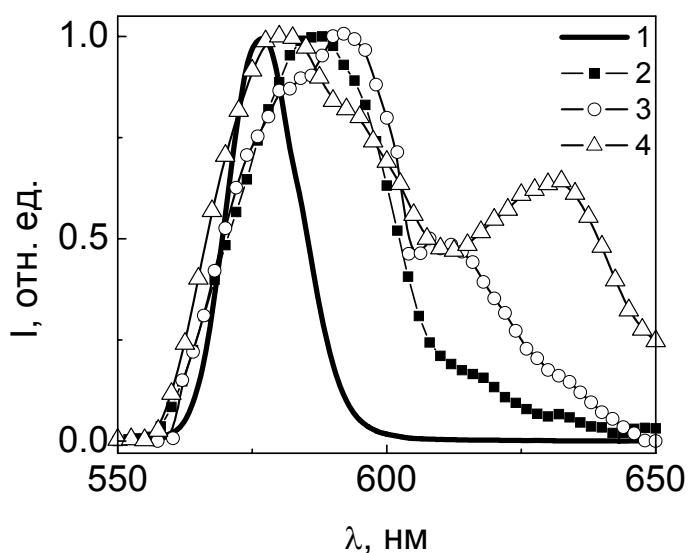


Рисунок 2. Спектры ФЛ молекул родамина Б в спиртовом растворе (1), на поверхности c-Si (2), в мезо-ПК (3) и в микро-ПК (4).

большой димеризацией молекул красителя. Большая длина волны максимума дополнительного пика по сравнению со случаем мезо-ПК может быть также объяснена вкладом собственной экситонной ФЛ кремниевых нанокристаллов в микро-ПК.

В выполненных в работе экспериментах обнаружено тушение собственной ФЛ микро-ПК вследствие диэлектрического влияния молекул родамина Б. В то же время, адсорбция молекул антрацена не влияла на ФЛ микро-ПК. Было исследовано влияние адсорбции молекул растворителя (этилового спирта) на люминесценцию молекул антрацена и родамина Б в ПК. Обнаружено, что

сильным взаимодействием молекул родамина, обладающих большим дипольным моментом, с полем внутри пор микро-ПК. Появление пика в длинноволновой области спектра в случае микро-ПК похоже со случаем мезо-ПК, но в отличие от последнего интенсивность линии выше, что может быть связано с

наличие молекул спирта приводило к незначительным изменениям спектра ФЛ молекул антрацена в мезо-ПК и в микро-ПК. Но, в то же время, оказывало существенное влияние на спектр ФЛ родамина Б как в мезо-ПК, так и в микро-ПК. Показано, что с ростом давления паров спирта в ячейке с образцом происходит резкое увеличение интенсивности ФЛ молекул родамина Б, что связано с уменьшением концентрационного тушения ФЛ родамина Б при растворении красителя в конденсированном этаноле. При испарении жидкого этанола происходит обратная трансформация спектра и возвращение интенсивности сигнала, а также формы спектральной линии к исходному состоянию. Обратимость эффекта свидетельствует о преимущественно физическом характере адсорбции молекул красителя.

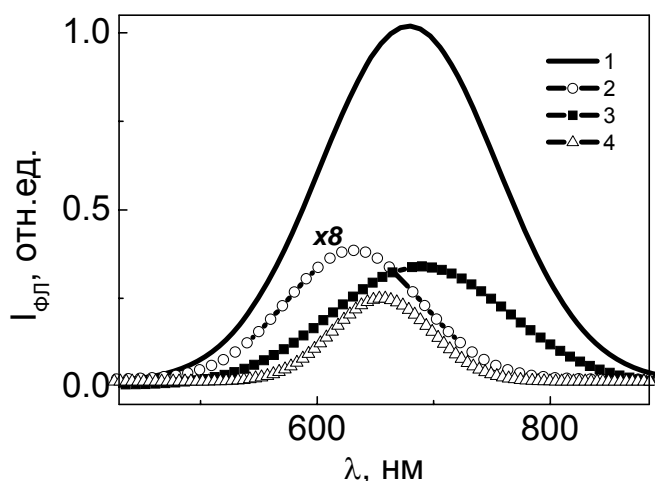


Рисунок 3. Спектры ФЛ ПК в вакууме (1), в атмосфере диоксида азота (2), в атмосфере парабензохинона (3) и в атмосфере пиридина (4).

### В разделе 3.2

рассматривается влияние адсорбции донорных (пиридин, аммиак) и акцепторных (диоксид азота, парабензохинон) молекул на релаксацию энергии фотовозбужденных носителей заряда в nc-Si в слоях микро-ПК. Как видно из рисунка 3, адсорбция акцепторных и донорных молекул приводила

к резкому гашению ФЛ ПК, которое усиливалось с увеличением давления паров адсорбатов [4]. Кроме того, наблюдалось уменьшение времени жизни ФЛ ПК при адсорбции всех используемых молекул. Для выяснения причин указанного влияния, дополнительно были использованы методы ИК и ЭПР спектроскопии, что позволило контролировать химический состав поверхности nc-Si и концентрацию спиновых центров в процессе адсорбции. На рисунке 4 представлены спектры ИК-поглощения слоев ПК в вакууме и при различных

давлениях молекул диоксида азота. Как видно из рисунка, поверхность nc-Si в свежеприготовленных слоях ПК характеризуется водородным покрытием, о чем свидетельствует полоса поглощения Si-H<sub>x</sub> (x=1,2,3) связей. При адсорбции молекул не происходит изменения интенсивности данной линии, но в спектре ИК-поглощения появляются дополнительные линии. Линия поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup> связана с поглощением молекул диоксида азота, а линия в области 1100 см<sup>-1</sup> связана с поглощением на Si-O-Si связях, что свидетельствует об окислении поверхности nc-Si в результате адсорбции. Анализ данных ИК и ЭПР спектроскопии позволил

сделать вывод, что общим механизмом обратимого гашения ФЛ ПК является образование кулоновских центров на поверхности nc-Si в результате адсорбции. Кроме этого, в случае адсорбции пиридина, при давлениях близких к давлению его насыщенных

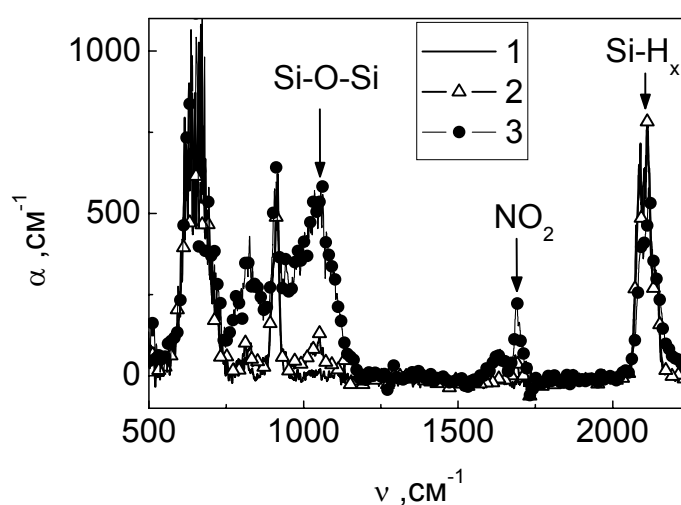


Рисунок 4. Спектры ИК-поглощения слоев ПК в вакууме (1), в атмосфере диоксида азота при давлении 1 Торр (2) и 10 Торр (3).

паров, происходит конденсация пиридина в порах, которая регистрировалась экспериментально по увеличению коэффициента отражения пробного луча гелий-неонового лазера от поверхности ПК. Это является причиной дополнительного гашения ФЛ ПК вследствие уменьшения энергии связи экситонов в кремниевых нанокристаллах, окруженных средой с диэлектрической проницаемостью, большей чем для кремния [5]. В результате этого увеличивается вероятность безызлучательной рекомбинации экситонов вследствие их термического распада. В случае адсорбции молекул диоксида азота имеет место дополнительный механизм необратимого увеличения темпа безызлучательной рекомбинации вследствие окисления поверхности nc-Si, что регистрировалось по спектрам ИК-поглощения ПК (см. рис. 4). Возникающие

при окислении поверхности nc-Si оборванные связи кремния, регистрируемые методом ЭПР, являются центрами безызлучательной рекомбинации экситонов.

Для выявления общих закономерностей взаимодействия молекул, адсорбирующихся в виде заряженных центров, с поверхностью nc-Si были выполнены также эксперименты с молекулами парабензохинона ( $C_6H_4O_2$ ). Установлено, что в случае адсорбции молекул  $C_6H_4O_2$  происходит необратимое уменьшение интенсивности ФЛ ПК примерно в 15 раз, при этом методом ЭПР детектируется новый сигнал от парамагнитных радикалов  $(C_6H_4O_2)^{\cdot-}$ .

В разделе 3.3 изложены результаты исследования процесса фотосенсибилизации генерации синглетного кислорода в nc-Si, а также в водных суспензиях на их основе. Оценивается эффективность генерации синглетного кислорода и времени переноса энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода при изменении морфологии поверхности ПК, а именно, в зависимости от пористости образцов. Обсуждается возможность практического применения данного эффекта.

В начале раздела 3.3 рассматривается генерация синглетного кислорода с помощью порошка микро-ПК. Спектры ФЛ порошка ПК в вакууме и атмосфере кислорода, измеренные при комнатной температуре, показаны на рисунке 5.

При напуске молекул кислорода, наблюдалось гашение экситонной ФЛ ПК, связанное с переносом энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности нанокристаллов, то есть с образованием синглетного кислорода.

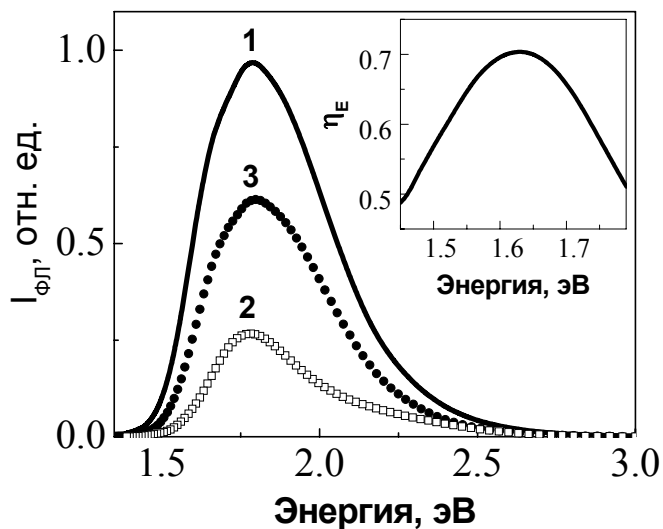


Рисунок 5. Спектры ФЛ ПК в вакууме (1), в атмосфере кислорода при давлении 760 Торр (2), последующее вакуумирование (3). На вставке показана спектральная функция эффективности передачи энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода.

Последующее вакуумирование образца приводило к частичному восстановлению интенсивности сигнала ФЛ. Несовпадение кривых 1 и 3 на рисунке 5 может быть связано с фотоиндуцированным окислением поверхности *nc-Si*. На вставке к рисунку 5 показана спектральная функция эффективности передачи энергии от экситонов в *nc-Si* к молекулам кислорода, определяемая как  $\eta_E = 1 - I_{\text{ФЛ}}^{\text{кисл}} / I_{\text{ФЛ}}^{\text{вак}}$ , где  $I_{\text{ФЛ}}^{\text{кисл}} / I_{\text{ФЛ}}^{\text{вак}}$  – отношение интенсивности ФЛ ПК в атмосфере кислорода к ее значению в вакууме. Видно, что максимум данной функции приходится на энергию квантов 1.63 эВ (длина волны 760 нм), что соответствует энергии перехода молекул кислорода из основного триплетного состояния в синглетное (переход  $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$  в молекуле кислорода). Максимальная величина эффективности передачи энергии от экситонов в *nc-Si* к молекулам кислорода достигала значений 0.7. Исследование кинетик ФЛ показало, что в атмосфере кислорода происходит уменьшение времени жизни экситонной ФЛ. Это связано с увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов в *nc-Si* в результате передачи энергии от экситонов, локализованных в *nc-Si*, к молекулам кислорода.

В пункте 3.3.2. описаны эксперименты по исследованию влияния адсорбции молекул кислорода и освещения на спектры ЭПР ПК. На рисунке 6 представлены типичные спектры ЭПР микро-ПК в вакууме и атмосфере кислорода при большой мощности падающего на образец СВЧ-излучения. При выбранной

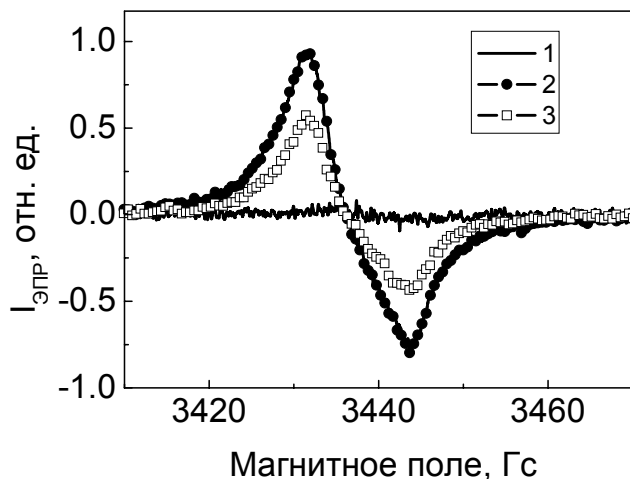


Рисунок 6. Спектры ЭПР ПК в вакууме  $10^{-6}$  Торр (1), в атмосфере кислорода без освещения (2) и в атмосфере кислорода при освещении (3).

величине интенсивности микроволнового излучения сигнал ЭПР от  $P_b$ -центров в вакууме находится в режиме насыщения СВЧ энергией [6]. При освещении слоев ПК источником излучения с энергией кванта, равной или превышающей



энергию запрещенной зоны нанокристаллов кремния, вследствие квантового размерного эффекта происходит образование экситонов с энергией связи больше тепловой энергии  $kT$ . Часть экситонов с энергией вблизи 1.63 эВ рекомбинирует с резонансной передачей энергии молекулам  $^3\text{O}_2$  посредством прямого электронного обмена, в результате чего они переходят в синглетное состояние. Таким образом, концентрация молекул  $^3\text{O}_2$  уменьшается, и процесс диполь-дипольной релаксации спиновых центров происходит менее эффективно (увеличиваются характерные времена релаксации  $P_b$ -центров). Вследствие этого происходит насыщение сигнала ЭПР, и его амплитуда уменьшается. Полученные результаты ЭПР-диагностики процесса фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода на поверхности nc-Si подтверждают выводы, сделанные с использованием метода ФЛ.

В пункте 3.3.3 обсуждается зависимость эффективности генерации синглетного кислорода и времени переноса энергии от пористости образцов ПК. Данный параметр можно легко варьировать в процессе приготовления образцов. Время передачи энергии оценивалось без учета безызлучательной рекомбинации на дефектах. Это связано с тем, что наблюдаемые времена жизни ФЛ образцов в вакууме близки к собственным излучательным временам жизни (50–100 мкс) экситонов в nc-Si. Из рисунка 7 видно, что при увеличении пористости образцов ПК возрастает эффективность фотосенсибилизации молекул кислорода. Это можно объяснить увеличением квантового выхода ФЛ ПК с ростом пористости образцов вследствие уменьшения размеров nc-Si [2]. Еще одним возможным объяснением может быть рост удельной поверхности образцов, который может приводить к увеличению

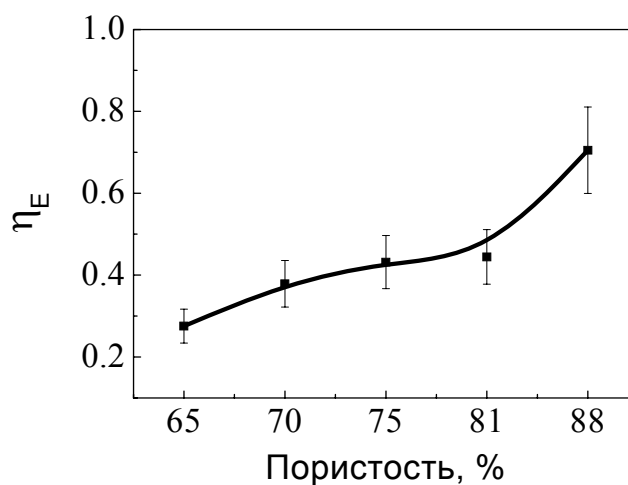


Рисунок 7. Зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от пористости образцов ПК.

количества адсорбированных молекул кислорода. Оценки времен передачи энергии от экситонов к молекулам кислорода для образцов с различной пористостью (рис. 8) подтверждают рост эффективности фотосенсибилизации генерации синглетного кислорода в высокопористых образцах ПК.

На эффективность процесса генерации синглетного кислорода может оказывать влияние такой фактор, как плотность спиновых центров в *nc-Si*, поскольку дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации экситонов. Для проверки данного предположения были исследованы образцы ПК, которые после приготовления были подвергнуты процедуре естественного окисления на воздухе. Процесс формирования естественного оксида должен приводить к уменьшению количества дефектов на поверхности образцов. Как следствие данного процесса, вероятность безызлучательной рекомбинации экситонов в таких

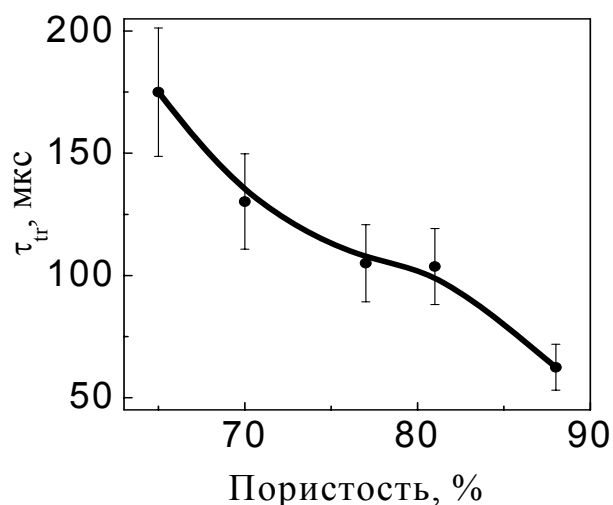


Рисунок 8. Время передачи энергии от экситонов в *nc-Si* к молекулам кислорода в зависимости от пористости образцов ПК.

системах должна уменьшаться, что приводит к повышению интенсивности сигнала ФЛ ПК. В результате увеличивается эффективность процесса генерации синглетного кислорода, что полностью подтверждается в ходе выполненных нами экспериментов.

Для возможных практических применений процесса генерации синглетного кислорода целесообразно использование водных суспензий *nc-Si*. В **пункте 3.3.4.** обсуждаются результаты исследования генерации синглетного кислорода в водных суспензиях, приготовленных на основе порошков ПК. Для приготовления суспензий брались образцы, обладающие максимальной эффективностью генерации синглетного кислорода. Для получения однородных суспензий на основе порошков ПК использовалась ультразвуковая ванна. Как и

для порошков nc-Si, в случае их водных суспензий наблюдалось гашение ФЛ ПК (рисунок 9) вследствие переноса энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода. Но в отличие от порошков, в случае суспензий эффективность генерации синглетного кислорода была ниже. Это может быть объяснено наличием молекул воды, ухудшающих доступ молекул кислорода к поверхности nc-Si, а также уменьшающих квантовый выход экситонной ФЛ.

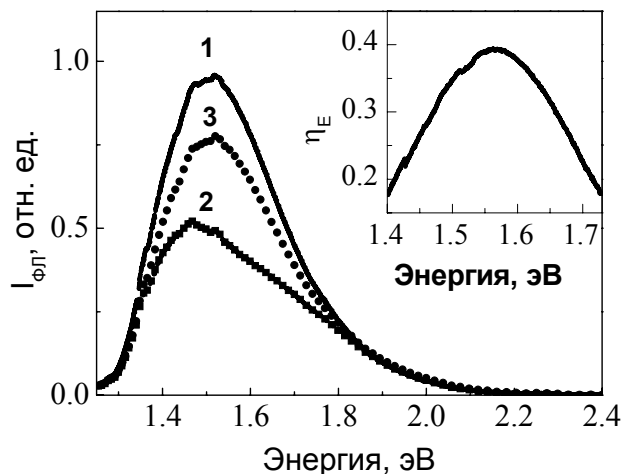


Рисунок 9. Спектры ФЛ водных суспензий nc-Si без кислорода (1), при насыщении им при давлении 760 Торр (2) и последующей откачке кислорода (3). На вставке приведена спектральная функция эффективности передачи энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе исследовано влияние молекулярного окружения на фотолюминесцентные свойства nc-Si в образцах ПК. Были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено, что спектры ФЛ органических молекул антрацена и красителя родамина Б адсорбированных на поверхности nc-Si различаются для образцов мезо-ПК и микро-ПК. Уширение спектров ФЛ молекул антрацена и родамина Б в мезо-ПК и микро-ПК связано с неоднородностью электрических полей, в которых находятся молекулы. Обнаружено значительное концентрационное тушение ФЛ молекул красителя родамина

Б в микро-ПК, а также гашение ФЛ экситонов в nc-Si вследствие адсорбции молекул красителей на поверхности нанокристаллов.

2. Исследовано влияние адсорбции акцепторных молекул диоксида азота и парабензохинона и донорных молекул пиридина и аммиака на процессы релаксации энергии фотовозбужденных носителей заряда в ансамблях nc-Si в слоях микропористого кремния. Обнаружено гашение ФЛ микро-ПК при адсорбции молекул и предложены механизмы адсорбционно-индуцированного изменения ФЛ ПК с различным молекулярным окружением поверхности nc-Si.
3. На основе исследования спектров и кинетик экситонной ФЛ в слоях и порошках ПК изучено явление фотосенсибилизации молекул кислорода, адсорбированных на поверхности кремниевых нанокристаллов. Обнаружено многократное увеличение эффективности генерации синглетного кислорода и уменьшение времени передачи энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода при увеличении степени пористости образцов ПК от 65% до 90%, что объясняется ростом квантового выхода ФЛ nc-Si в высокопористых образцах.
4. Обнаружено влияние процесса фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в ПК на интенсивность сигнала электронного парамагнитного резонанса от дефектов - оборванных связей кремния на поверхности nc-Si, что объясняется изменением времен спин-решеточной релаксации дефектов при изменении спинового состояния адсорбированных молекул кислорода. Полученные методом ЭПР результаты находятся в согласии с выводами, сделанными на основе результатов, полученных методом ФЛ.
5. Реализована фотосенсибилизация генерации синглетного кислорода в водных суспензиях nc-Si и проведены экспериментальные исследования данного процесса методом ФЛ, что позволило оценить эффективность

фотосенсибилизации и время передачи энергии от экситонов в nc-Si к молекулам кислорода в водных суспензиях кремниевых нанокристаллов.

#### **ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:**

1. Theiss W. Optical properties of porous silicon // Surf. Science Rep. – 1997. – V. 29. – P. 91-192.
2. Canham L.T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57. – No 10. – P. 1046-1048.
3. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. 66. P. 1739-1758.
4. Е.А. Константинова, Ю.В. Рябчиков, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на рекомбинационные свойства кремниевых нанокристаллов // ФТП. – 2004. – Т. 38, Вып. 11. – С. 1386-1391.
5. P.K. Kashkarov, E.A. Konstantinova, A.I. Efimova, B.V. Kamenev, M.G. Lisachenko, A.V. Pavlikov, and V.Yu. Timoshenko. Carrier Recombination in Silicon Quantum Wires Surrounded by Dielectric Medium // Physics of Low-Dimensional Structures. – 1999. – V. 3/4. – P. 191-202.
6. J. L. Cantin, M. Schoisswohl, H. J. Bardeleben, N. Hadj, M. Vergnat. Electron-paramagnetic-resonance study of the microscopic structure of the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – No 16. – P. R11599-R11602.

#### **Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:**

- A1. В.Б. Зайцев, Г.С. Плотников, Ю.В. Рябчиков. Особенности взаимодействия адсорбированных органических молекул с матрицей пористого кремния // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – вып. X, Ч. 3, С. 37-40.

- A2. Е.А. Константинова, Ю.В. Рябчиков, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на рекомбинационные свойства кремниевых нанокристаллов // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 11. – С. 1386-1391.
- A3. В.Б. Зайцев, Г.С. Плотников, Ю.В. Рябчиков. Особенности фотолюминесценции органических молекул в пористом кремнии // Вестник московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2004. – № 5. – С. 29-31.
- A4. В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцев, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов, Ю.В. Рябчиков, И.А. Белогорохов, П.К. Кашкаров. Кремниевые нанокристаллы как эффективные фотосенсибилизаторы синглетного кислорода для биомедицинских применений // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – вып. 9, С. 492-495.
- A5. V.Yu. Timoshenko, E.A. Konstantinova, V.A. Demin, Yu.V. Ryabchikov, A.S. Vorontsov, I.A. Belogorokhov, L.A. Osminkina, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov. “Electron-Paramagnetic Resonance and Photoluminescence Study of Si Nanocrystals-Photosensitizers of Singlet Oxygen Molecules” // J. Non-Cryst. Sol. – 2006. – V. 352, Issues 9-20, P. 1156-1159.
- A6. Ю.В. Рябчиков, Э.М. Азметов, Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, П.К. Кашкаров. Влияние адсорбции активных молекул на оптоэлектронные свойства пористого кремния // Вестник московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2006. – № 4. – С. 35-38.
- A7. Yu.V. Ryabchikov, I.A. Belogorokhov, A.S. Vorontsov, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov. Dependence of the singlet oxygen photosensitization efficiency on morphology of porous silicon // Phys. Stat. Sol. (a). – 2007. – V. 204, № 5. – P. 1271-1275.