

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

В. Б. Зайцев, Г. С. Плотников, Ю. В. Рябчиков

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: yuri_r@vega.phys.msu.ru

Методом люминесцентной спектроскопии изучался характер взаимодействия с кремниевыми наноструктурами молекул родамина В и антрацена, которые диаметрально различаются своими электрофизическими и оптическими свойствами. Показано принципиальное отличие во взаимодействии таких органических молекул с кремниевыми наноструктурами с различным размером пор и обнаружено явление спектральной сенсбилизации люминесценции нанопористого кремния молекулами антрацена.

Системы, состоящие из органических молекул, адсорбированных в «активных» пористых полупроводниковых матрицах, представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес. С помощью таких структур можно исследовать обмен энергией между молекулами и подложкой и влияние локальных электрических полей подложки на спектральные характеристики молекул красителя. Кроме того, органические молекулы на «активных» подложках могут стать базой для создания новых материалов с управляемыми свойствами для микро- и нанoeлектроники, а также для нелинейной оптики.

Перспективной основой для таких систем является пористый кремний, потому что к настоящему времени его собственные оптические и электрофизические свойства достаточно хорошо изучены.

В данной работе оптические свойства адсорбированных в порах органических молекул, а также влияние адсорбции на собственную люминесценцию пористого кремния как за счет переноса энергии от фотовозбужденных молекул в кремниевую матрицу, так и за счет «диэлектрического» влияния молекул в порах [1] исследовались методом люминесцентной спектроскопии. Поскольку поведение молекул и молекулярных кластеров в порах, а также их взаимодействие с подложкой в значительной степени определяются величиной их дипольного момента, склонностью к димеризации, наличием или отсутствием концентрационного тушения флуоресценции, для данной работы мы выбрали пару сильно отличающихся по этим характеристикам органических молекул — антрацен и родамин В.

Пористый кремний получался из кристаллического путем электрохимического травления в электролите, состоящем из смеси плавиковой кислоты и этанола. В зависимости от использованной технологии получались образцы пористого кремния двух типов: несветящийся мезопористый кремний (*mp-Si*) с диаметром пор 5–10 нм и нанопористый кремний (*np-Si*) с диаметром пор 2–3 нм, обладающий собственной люминесценцией [2–4]. Для сравнения использовались подложки из монокристаллического крем-

ния, не подвергнутые электрохимическому пропариванию. Нанесение органических молекул на подложки происходило путем выдерживания образцов в соответствующем спиртовом растворе в течение 20 мин и последующего высушивания на воздухе. Измерения проводились с помощью автоматизированного спектрофлуориметра, собранного на основе монохроматоров МДР-12, МДР-6, фотоприемника ФЭУ-136 и ксеноновой лампы в качестве источника излучения.

Спектры флуоресценции молекул антрацена в растворе [5] и в порах кремния (рис. 1) состоят из основного максимума и его вибронных повторений, расстояние между которыми определяется основной вибронной частотой молекулы. При адсорбции молекул антрацена в поры *mp-Si* происходит перераспределение энергии между отдельными спектральными линиями по сравнению со спектрами растворов антрацена, а также изменение основной вибронной частоты молекулы с 1320 до 1085 см^{-1} .

Искажение формы спектра и уменьшение основной вибронной частоты молекулы антрацена после адсорбции в поры объясняется торможением некоторых степеней свободы молекулы и изменением ее формы в результате адсорбции. Наблюдавшийся

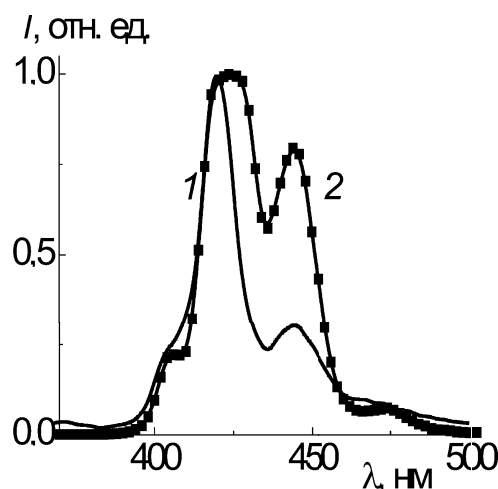


Рис. 1. Спектры люминесценции молекул антрацена, адсорбированных в порах *mp-Si* (1) и *np-Si* (2)

в ходе исследования похожий вид спектров люминесценции молекул антрацена в порах *mp*-Si и на поверхности кристаллического кремния (*c*-Si) говорит о том, что молекулы в крупных порах ведут себя так же, как молекулы на поверхности монокристалла.

Для случая *np*-Si дополнительно наблюдается значительное уширение основной полосы люминесценции в сторону длинноволновой области спектра. При этом спектральное положение вибронных повторений остается неизменным по отношению к спектру антрацена, адсорбированного на поверхности *c*-Si. Такое сильное неоднородное уширение спектральных линий характерно для систем со значительным переносом энергии [6], что позволяет предположить наличие в этом случае эффективного переноса энергии от молекул антрацена к подложке.

Рассмотрим особенности собственной флуоресценции *np*-Si в присутствии молекул антрацена. Положение максимума и форма спектра флуоресценции *np*-Si оставались практически неизменными, но спектр возбуждения люминесценции *np*-Si претерпевал существенные трансформации, что видно из рис. 2. Кроме максимума, соответствующего поглощению самого пористого кремния, после введения молекул антрацена в поры в спектре возбуждения появлялась новая полоса, которая соответствует полосе возбуждения молекул антрацена. Это происходит из-за переноса энергии от молекул антрацена к электронам валентной зоны пористого кремния с последующим возникновением экситонов. Возможность такой фотосенсибилизации межзонных переходов в пористом кремнии возникает за счет большой концентрации молекул антрацена в порах. Фактически количество пористого кремния и молекул-сенсибилизаторов становятся соизмеримыми. На наличие эффективного переноса энергии между органическими молекулами и подложкой пористого полупроводника указывалось в работе [7].

Рассмотрим оптические свойства адсорбированного в порах родамина В. Как в случае с молекулами антрацена, похожие условия адсорбции молекул в

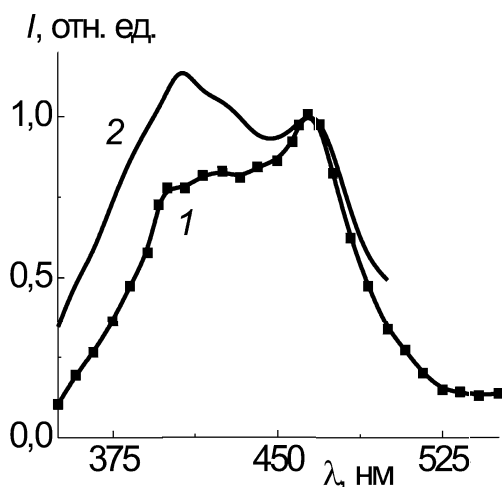


Рис. 2. Спектр возбуждения *np*-Si до (1) и после (2) адсорбции антрацена

поры *mp*-Si и на поверхность *c*-Si наблюдаются и в случае родамина В. В обоих случаях происходит длинноволновый сдвиг максимума спектра по сравнению со спектрами растворов различных концентраций и уширение спектральной полосы, так что спектры флуоресценции родамина В на *c*-Si и на *mp*-Si оказываются весьма схожими. Однако в мезопористом кремнии наблюдается появление слабой дополнительной полосы в районе 610 нм, соответствующей люминесценции димеров красителя (рис. 3). Это свидетельствует о большей концентрации красителя в порах, чем на поверхности монокристалла и наличии вследствие этого значительного переноса энергии по слою молекул. Видимо, с этим обстоятельством связано то, что интенсивность флуоресценции родамина в порах была ниже, чем на «плоской» поверхности кристаллического кремния, несмотря на значительно большую эффективную поверхность пористого полупроводника.

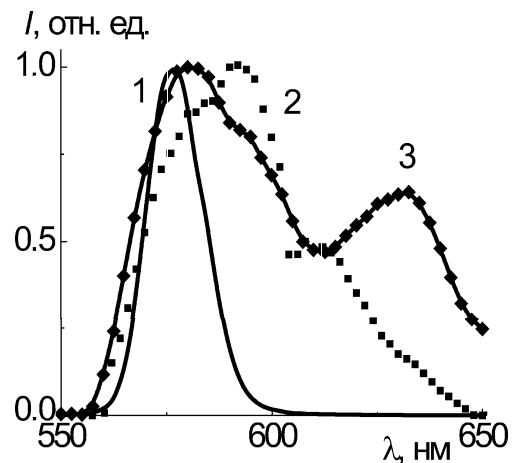


Рис. 3. Спектр люминесценции спиртового раствора родамина В (1), и родамина В, адсорбированного в порах *mp*-Si (2) и *np*-Si (3)

Уширение спектра родамина по сравнению с раствором еще более увеличивалось при переходе к адсорбции на *np*-Si (рис. 3). Кроме того, в *np*-Si более ярко проявлялась полоса димеров и более сложных ассоциатов. При этом в случае *np*-Si наблюдались сильные сдвиги обеих полос в спектре в область длинных волн по сравнению с *mp*-Si. Такое поведение спектра можно объяснить более сильным взаимодействием молекул родамина, обладающих большим дипольным моментом, со стенками мелких пор по сравнению с плоской поверхностью (и случаем крупных пор). Значительный сдвиг длинноволновой полосы спектра, возможно, свидетельствует о свечении более сложных ассоциатов молекул и комплексов краситель-пористый кремний. Наличие таких связанных комплексов молекул красителя с подложкой также отмечалось в работе [8].

Как видно из рис. 4, после адсорбции родамина собственная фотолюминесценция *np*-Si ослабляется почти на порядок. Отсутствие эффекта сенсибилизации люминесценции *np*-Si в этом случае может быть

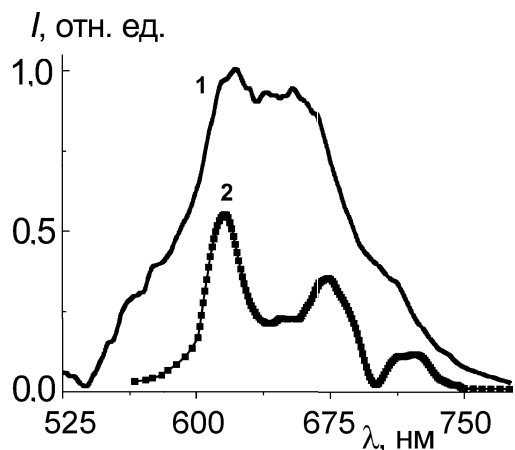


Рис. 4. Спектр флуоресценции *np*-Si до (1) и после (2) адсорбции родамина В в поры (кривая 2 увеличена в 3 раза)

связано со слабым перекрытием спектра испускания родамина со спектром возбуждения люминесценции *np*-Si и с большей вероятностью переноса энергии по слою молекул красителя (о чем свидетельствует рост димерной полосы). С другой стороны, молекулы родамина В, обладающие значительным дипольным моментом, могут сильно влиять на условия существования экситонов в кремниевых остовах материала и приводить к эффекту подобному диэлектрическому тушению люминесценции *np*-Si, который наблюдался в работе [1].

Адсорбция органических молекул из раствора на поверхность пористого кремния была практически полностью обратимой. Об этом свидетельствовало влияние введения растворителя в поры на спектры молекул в пористом кремнии. При напуске паров этанола происходило резкое возрастание интенсивности люминесценции адсорбированных в порах молекул, а положение и полуширина спектров становились сходными со случаем растворов соответствующих органических молекул. При этом о заполнении пор раствором родамина мы судили по резкому уменьшению интенсивности рассеянного поверхностью света. В дальнейшем, по мере испарения этанола, происходила обратная трансформация спектра: интенсив-

ность сигнала уменьшалась, а полуширина спектра увеличивалась. После полного испарения растворителя спектры возвращались к виду, наблюдавшемуся до адсорбции паров этанола.

Таким образом, на основе сравнительного исследования данных по фотолюминесценции органических молекул в мезопористом и нанопористом кремнии было показано, что характер их адсорбции в поры этих образцов различный. При этом характер адсорбции молекул на подложке из мезопористого кремния близок к наблюдавшемуся на поверхности монокристаллов кремния. Было обнаружено значительное концентрационное тушение флуоресценции молекул родамина В, а также тушение собственной люминесценции нанопористого кремния из-за диэлектрического влияния молекул на условия существования экситонов в кремниевых остовах материала. В структурах нанопористый кремний–антрацен наблюдался значительный перенос энергии от молекул антрацена в пористый кремний, что приводило к впервые зарегистрированной спектральной сенсibilизации фотолюминесценции нанопористого кремния за счет переноса энергии от молекул красителя.

Литература

1. Kashkarov P.K., Konstantinova E.A., Efimova A.I. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. N 3/4. P. 191.
2. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. // J. Appl. Phys. 1997. **82**. P. 909.
3. Лисаченко М.Г., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // ФТП. 2002. **36**, № 3. С. 344.
4. Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. **57**. P. 1046.
5. Быковская Л.А., Еременко А.М., Куликов С.Г., Янкович В.М. // Оптика и спектроскопия. 1988. **64**, № 2. С. 320.
6. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М., 1994.
7. Letant S., Vial J.C. // J. Appl. Phys. 1997. **82**, N 1. P. 1.
8. Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1993. **63**, N 3. P. 337.

Поступила в редакцию
21.01.04