

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 621.382+532.783

УСИЛЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ

© 2009 г. Ю. П. Пирятинский*, Л. А. Долгов*, О. В. Ярошук*, Т. А. Гаврилко*, С. К. Лазарук**

* Институт физики НАН Украины, 03680 Киев, Украина

** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Белоруссия
E-mail: olegyar@iop.kiev.ua

Поступила в редакцию 07.04.2009 г.

Изучена флуоресценция образцов пористого кремния (ПК) различной морфологии, наполненных жидким кристаллом (ЖК) *n*-пентил-*n'*-цианобифенилом (5ЦБ). В спектрах флуоресценции таких образцов наряду с длинноволновой полосой ПК с максимумом в диапазоне 627–667 нм присутствует коротковолновая полоса 5ЦБ с максимумом при 385–410 нм. Времена излучательной релаксации ПК и 5ЦБ находятся соответственно в микро- и наносекундном временных интервалах. Установлено, что наполнение пор ЖК приводит к усилению флуоресценции пористого кремния в 2–3 раза. Такое усиление обусловлено безызлучательным переносом энергии от 5ЦБ к пористой матрице за счет эффективного взаимодействия ЖК со стенками пор. С помощью ИК спектроскопии показано, что преобладающим видом такого взаимодействия является образование водородных связей между цианогруппами молекул 5ЦБ и силанольными группами поверхности пор. Предложен механизм переноса, согласно которому энергия от возбужденных ассоциатов молекул 5ЦБ через поверхностный канал связи передается экситонам пористого кремния, усиливая его свечение.

1. ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) проявляет свои уникальные свойства не только как отдельный материал [1, 2], но и в составе композитных систем. Наполнение пор кремния различными примесями меняет его показатель преломления и спектр излучения. Поэтому ПК может быть использован как сенсор различных химических и биологических веществ [3, 4]. Для улучшения чувствительности ПК к некоторым веществам часто производится модификация поверхности его пор.

Формирование в кремнии слоев с различной пористостью сделало возможным изготовление кремниевых фотонных кристаллов. Именно в таких структурах ПК жидкий кристалл (ЖК) был впервые использован в качестве наполнителя. При изменении показателя преломления ЖК-наполнителя путем нагрева [5] или переориентации в электрическом поле [6, 7] было произведено регулирование ширины запрещенной зоны фотонных кристаллов на основе мезопористого кремния.

Известно, что при уменьшении размеров пор до сотен нанометров электрическое управление находящимся в них ЖК становится малоэффективным. Дальнейшее уменьшение размера пор до единиц нанометров приводит к размыванию фазовых переходов или полному подавлению некоторых мезофаз [8]. В то же время в нанопористых средах могут возникать качественно новые раз-

мерные эффекты, связанные с соизмеримостью объемной и поверхностной долей молекул наполнителя в порах, а также с пространственными ограничениями для таких молекул или их ассоциатов. В предыдущих работах [9, 10] мы показали, что эти факторы влияют на спектры флуоресценции ЖК в нанопористом стекле.

Усиление межфазного взаимодействия в наноразмерных композитных системах может также приводить к эффективному переносу энергии от одной компоненты к другой. В частности, в работах [11, 12] проведены систематические исследования электронных состояний и резонансного переноса энергии в нанокompозитах, содержащих органические и неорганические полупроводниковые материалы. Описана возможность высокоэффективного безызлучательного переноса энергии от полупроводниковых наноструктур (квантовых ям и квантовых точек) к органическому материалу при перекрытии спектров их электронных состояний. Такого рода перенос, в частности, был обнаружен в ПК, насыщенном люминесцентным красителем [13]. На основе этих исследований была сформирована новая концепция органических источников света с электрической накачкой [14].

Несомненный интерес представляет обратный процесс — безызлучательный перенос энергии от органического наполнителя к пористой матрице. В этом случае возможно усиление флуоресценции (ФЛ) неорганической компоненты. Очевид-

Таблица 1. Условия обработки кремниевых пластин для различных образцов ПК

№ образца	Тип кремния	Условия обработки		Толщина слоя, мкм	Цвет образца
		анодирование	травление		
1	КДБ-10, <i>p</i> -Si	20 мА/см ² , 5 мин при фотостимуляции	20 мин	5	Желто-зеленый
2	КДБ-10, <i>p</i> -Si	20 мА/см ² , 5 мин при фотостимуляции	10 мин	4	Оранжевый
3	КЭС 001, <i>n</i> -Si	20 мА/см ² , 5 мин при фотостимуляции	—	5	Красный
4	КЭС 001, <i>n</i> -Si	20 мА/см ² , 5 мин без фотостимуляции	—	5	Без окраски

но, что реализация этого принципа в случае ПК повышает шансы его практического применения в качестве источника свечения. Эффект усиления ФЛ ПК был вначале зарегистрирован при его заполнении антраценом [15]. Недавно гораздо более существенное усиление свечения ПК было обнаружено нами в пластинах ПК, насыщенных ЖК *n*-пентил-*n*'-цианобифенилом (5ЦБ) [16]. Выбор этого наполнителя был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, ЖК 5ЦБ, как и ряд других цианобифенилов, характеризуется весьма высоким квантовым выходом ФЛ. Спектр его ФЛ сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром ПК и перекрывается со спектром поглощения последнего. Это создает предпосылки для переноса энергии электронного возбуждения от ЖК к ПК. Во-вторых, палочкообразные молекулы ЖК 5ЦБ плотно упаковываются в квазицилиндрических порах ПК, ориентируясь параллельно стенкам пор [7]. Этот факт тоже способствует эффективному переносу энергии возбуждения. В результате при заполнении ПК ЖК 5ЦБ нам удалось в несколько раз увеличить интенсивность его свечения.

В данной работе исследуется зависимость усиления ФЛ ПК, наполненного ЖК 5ЦБ, от степени его пористости, определяющей собственный спектр излучения ПК. Также изучается межфазное взаимодействие в системе ПК–5ЦБ и механизм переноса энергии возбуждения от 5ЦБ к пористой матрице. Таким образом, данная работа прежде всего нацелена на физическое понимание эффекта усиления свечения ПК, описанного ранее в работе [16].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы ПК изготавливались по стандартной методике электрохимического травления. При этом использовались пластины кремния *p*- и *n*-типа с индексами Миллера (100). На тыльную сторону пластин перед началом процесса наносился алюминиевый омический контакт. Слои ПК формировались во фторопластовой ячейке с платиновым электродом. Анодирование осуществлялось в растворе HF: H₂O: C₂H₅ (1:1:2) как в темновом режиме, так и при фотостимулировании (при

освещении лампой накаливания 100 Вт, расположенной на расстоянии 10 см от пластины). После завершения анодирования некоторые образцы дополнительно выдерживались в ванне (стадия травления). Это приводило к усилению пористости и уменьшению размеров кремниевых нитей. В результате различной обработки были получены образцы четырех типов, параметры которых представлены в табл. 1. С помощью электронной микроскопии было установлено, что в ряду образцов 4—образец 1 возрастает пористость образцов и уменьшается размер нитей [16].

Для заполнения пор кремния был использован нематический ЖК 5ЦБ, произведенный фирмой Мерк. Это вещество имеет нематическую фазу в интервале температур 22.5–35.5 °С. При температуре ниже 22.5 °С 5ЦБ кристаллизуется, а при температуре выше 35.5 °С переходит в изотропное состояние. Насыщение ПК жидким кристаллом 5ЦБ производилось путем погружения на 1 ч пластин ПК в изотропный расплав 5ЦБ. После этого поверхность пластин тщательно вытиралась. Спектральные измерения проводились при комнатной температуре (22–24 °С).

Для измерения спектров ФЛ использовалась спектральная установка на основе монохроматора МДР-12. Спектральная ширина щели монохроматора составляла 0.5–1 нм. Возбуждение образцов производилось азотным лазером ($\lambda = 337.1$ нм). Длительность возбуждающего импульса составляла 10 нс при мощности 5 кВт. Для регистрации спектров с наносекундным временным разрешением использовалась система на основе стробоскопического осциллографа с шириной строба 0.1 нс. Эта система позволяла записывать спектры с различной временной задержкой t_z по отношению к лазерному импульсу. В ходе измерений временное разрешение системы было не ниже 0.7 нс (оно определялось крутизной переднего фронта импульса лазера). Записи спектров и кинетики релаксации были компьютеризированы. Измерения для различных образцов производились при одних и тех же экспериментальных условиях (геометрия эксперимента, мощность и длительность возбуждения и пр.). Детали метода и измерительной установки описаны в нашей предыдущей работе [17].

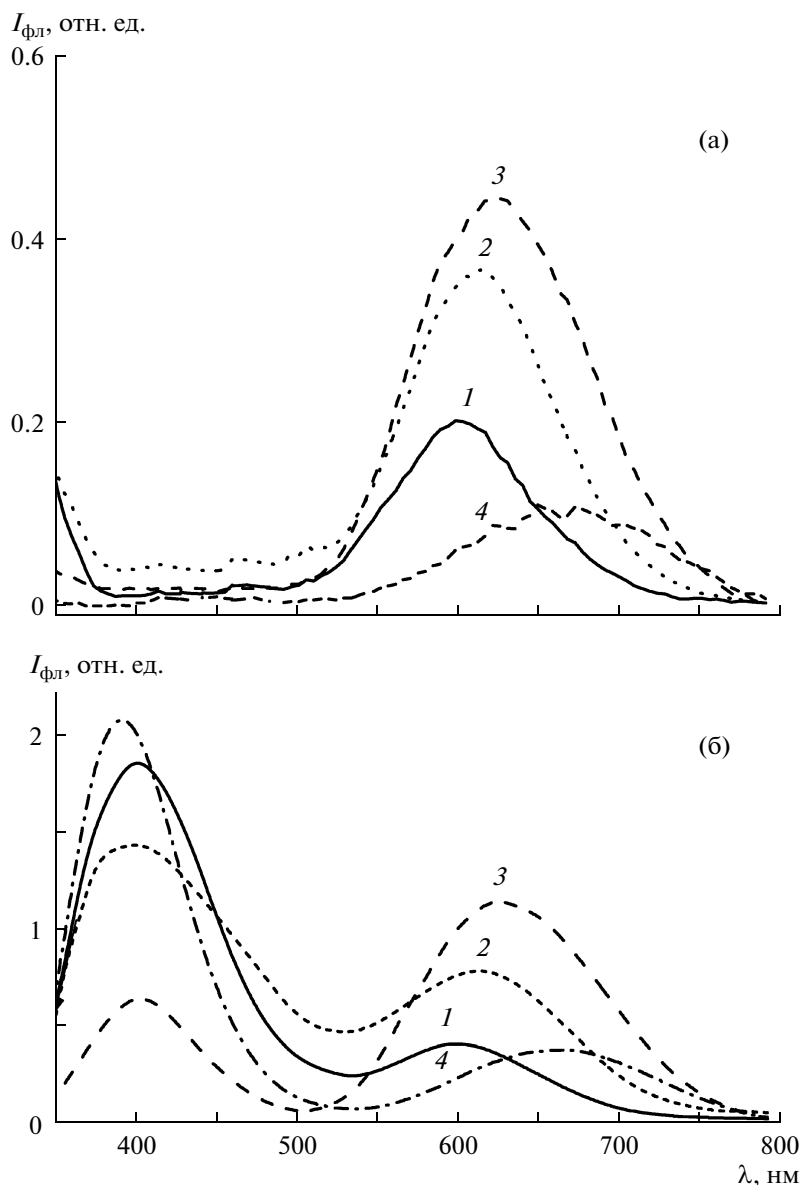


Рис. 1. Стационарные спектры флуоресценции образцов ПК, не наполненных (а) и наполненных ЖК 5ЦБ (б). Номер спектра соответствует номеру образца.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов (чистого 5ЦБ, незаполненного ПК и ПК, заполненного 5ЦБ) измерялись с помощью фурье-спектрометра IFS-88 фирмы Bruker. Для улучшения соотношения сигнал/шум использовали программное накопление сигналов, зарегистрированных детектором при 64 сканированиях спектра. Спектральная ширина щели составляла 1–2 см^{-1} . Спектры измерялись при комнатной температуре в спектральном диапазоне 400–4000 см^{-1} . Образцы ПК и ПК–5ЦБ для этих измерений готовились так же, как и для изучения ФЛ. Чистый 5ЦБ помещали между двумя пластинками бромистого калия (KBr), разделенными тефлоновой пленкой толщиной 15 $\mu\text{м}$. Обработку полученных спек-

тральных данных (коррекция базовой линии, нормировка, вычитание спектров и определение положения максимумов полос) проводили с помощью стандартного программного пакета для обработки спектральных данных OPUSTM фирмы Bruker.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Флуоресценция чистого пористого кремния

Перед заполнением ЖК для всех полученных образцов ПК (табл. 1) были проведены измерения стационарных и разрешенных во времени спектров ФЛ. В стационарных спектрах всех образцов (рис. 1а) в области больших длин волн ($\lambda > 500 \text{ нм}$)

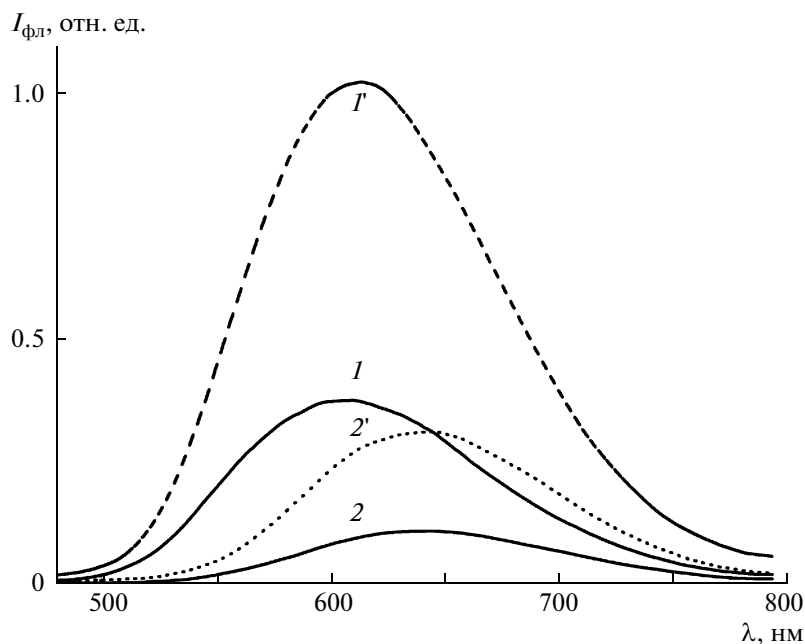


Рис. 2. Разрешенные во времени спектры чистого (кривые 1 и 2) и наполненного ЖК 5ЦБ (кривые 1' и 2') образцов ПК № 3. Временные задержки между возбуждением и регистрацией спектров равны 0.2 (спектры 1 и 1') и 15 мкс (спектры 2 и 2').

наблюдается широкая бесструктурная полоса. Положение максимума и интенсивность этой полосы зависят от морфологии образца.

Для образцов 1, 2, 3 и 4 максимумы полос ФЛ находятся соответственно при 603, 614, 627 и 667 нм. Такая зависимость спектра ФЛ от морфологии ПК обусловлена квантово-размерными эффектами в кремниевых нанокристаллитах (нитех) [2, 18]. Чем меньше размер кремниевых нитей, формируемых в процессе травления, тем сильнее полоса свечения ПК сдвинута в синюю область. Форма полосы ФЛ ПК определяется функцией распределения его кремниевых нитей по размерам.

Согласно рис. 1а, интенсивность свечения ПК возрастает в ряду образец 1—образец 3, т.е. при возрастании толщины нитей. Возможно, это связано с формированием нелюминисцирующего слоя окисла SiO_2 на поверхности нитей, что экспериментально подтверждается результатами ИК спектроскопии (разд. 3.3). В случае тонких нитей объемное отношение SiO_2/Si больше, чем в случае толстых нитей, что может объяснить усиление свечения в ряду образец 1—образец 3. Слабое свечение образца 4, полученного без подсветки в процессе анодирования, очевидно, связано со слабой пористостью, а значит, приближением структуры образца к обычному кристаллическому кремнию.

Измерение времяразрешенных спектров образцов ПК показало, что стационарные спектры состоят из совокупности разрешенных во време-

ни полос. С ростом времени задержки между возбуждением и регистрацией полоса ФЛ смещается в область больших длин волн. Для примера на рис. 2 приведены времяразрешенные спектры ФЛ образца 3, полученные для времен задержки 0.2 и 15 мкс (кривые 1 и 2). Значения длины волны максимума полосы ФЛ этого образца для серии времен задержки t_d представлены в табл. 1. “Красное” смещение спектра ФЛ с ростом t_d объясняется различными временами жизни возбужденных состояний в нитях различного диаметра. Время жизни возбуждения возрастает с увеличением диаметра нити [2, 18]. Это означает, что после фотовозбуждения ФЛ сначала возникает в нитях меньших диаметров, а потом в более толстых нитях. Снижение интенсивности ФЛ для длинноволновых компонент, очевидно, связано с достаточно узким распределением нитей по размерам и зависимостью эффективности свечения от размера нитей.

3.2. Флуоресценция ПК, наполненного ЖК

Стационарные спектры ФЛ композитов ПК—5ЦБ содержат полосы испускания как ПК, так и ЖК, содержащегося в порах (рис. 1б). Полосы ФЛ 5ЦБ лежат в коротковолновом диапазоне (максимум этих полос при 390–400 нм). Сопоставляя рис. 1а и 1б, видим, что введение ЖК в ПК усиливает интенсивность свечения последнего в 2–3 раза, а также несколько смещает спектр его свечения в длинноволновую сторону. В то же

Таблица 2. Положения максимумов полос ФЛ ($\lambda_{\text{макс}}$, нм) чистого ПК, а также ПК, наполненного ЖК 5ЦБ и формамидом. Данные для образца 3 (табл. 1)

Тип образца \ t_3 , мкс	0.2	1	3	6	9	12	15
Пористый Si	605	611	619	620	630	636	642
ПК–5ЦБ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	614	617	621	627	633	636	642
ПК–формамид, $\lambda_{\text{макс}}$, нм	602	608	612	616	621	625	628

время интенсивность коротковолновых полос 5ЦБ пропорционально уменьшается. Такое поведение свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения от ЖК к нитям ПК. Детальнее механизмы переноса энергии обсуждаются в разд. 4.

Вид разрешенных во времени спектров ФЛ композитов ПК–5ЦБ существенно зависит от времен разрешения, выбранных в процессе измерений. В спектрах, измеренных с наносекундным временным разрешением, присутствует только коротковолновая полоса 5ЦБ. Длинноволновая полоса ПК присутствует только в спектрах, измеренных с микросекундным временным разрешением.

На примере образца 3 рассмотрим микросекундные спектры ФЛ, измеренные с разными микросекундными временными задержками t_3 . На рис. 2 приведены спектры этого образца для времен задержки 0.2 и 15 мкс (кривые 1' и 2'), а в табл. 2 – положения максимумов полос ФЛ для множества значений t_3 . Из рис. 2 видно, что форма полосы ФЛ ПК слабо меняется при заполнении ЖК. В то же время при этом наблюдается сдвиг спектра ФЛ ПК, особенно при малых значениях t_3 (0.2–9 мкс). Таким образом, 5ЦБ в порах кремния влияет на характер экситонной люминесценции последнего.

Влияние наполнителя на спектр наноструктурированной матрицы в полупроводниковых нанокомпозитах зависит от соотношения диэлектрических проницаемостей матрицы ϵ_m и вещества-наполнителя ϵ_n [11, 18]. Это связано с влиянием поляризуемости окружения на энергию связи экситонов в нанокристаллитах. При $\epsilon_n \leq \epsilon_m$ энергия связи экситонов остается достаточно большой для удерживания последних от развала при комнатной температуре. С другой стороны, при $\epsilon_n > \epsilon_m$ связь электрона и дырки в экситонах слабеет, и эти квазичастицы образуются в существенно меньших количествах из-за дестабилизирующих тепловых движений.

Средняя диэлектрическая проницаемость ЖК 5ЦБ составляет $\langle \epsilon_{\text{ЖК}} \rangle = 9.63$. Согласно [19], проницаемость ПК ϵ_m зависит от диаметра нитей и варьируется от 11.7 до 4 для кремниевых нитей с

размерами от 6 до 2 нм. Следовательно, при наполнении ПК ЖК 5ЦБ реализуется случай $\epsilon_n \leq \epsilon_m$.

Случай $\epsilon_n > \epsilon_m$ был реализован при использовании в качестве наполнителя формамида. Диэлектрическая проницаемость этого вещества $\epsilon \approx 200$, что на порядок превышает значение диэлектрической проницаемости ПК. При возбуждении азотным лазером формамид флуоресцирует в коротковолновой области спектра, и его спектр регистрируется только при измерении с наносекундным временным разрешением. Поэтому в микросекундном диапазоне этот спектр полностью отсекается и наблюдается только свечение ПК. Как и ожидалось, ФЛ ПК существенно ослабевает при заполнении пор формамидом. Кроме того, заполнение этим веществом приводит к существенному сдвигу полос ФЛ ПК (табл. 2). Как видим, в отличие от наполнения ЖК 5ЦБ при наполнении ПК формамидом наблюдается значительное коротковолновое смещение его спектра ФЛ. Таким образом, если в наполненном ПК $\epsilon_m \geq \epsilon_n$, то при заполнении полосы ФЛ ПК смещаются в длинноволновую сторону. В свою очередь, если $\epsilon_m < \epsilon_n$, то спектр ФЛ ПК смещается в сторону коротких волн. Этот результат согласуется с данными, приведенными в работе [20].

Внедрение в ПК изменяет также спектр ФЛ ЖК 5ЦБ. Спектры этого ЖК в макрообъеме и в ПК приведены на рис. 3. Кривые 1 и 2 соответствуют разрешенным во времени спектрам ФЛ макроскопического слоя ЖК толщиной 50 мкм. Времена разрешения для спектров 1 и 2 составляют соответственно 0.7 и 10 нс. Кривая 3 – стационарный спектр этого образца. Спектрам 1 и 2 макрообъема соответствуют спектры 1' и 2' 5ЦБ в нанопорах (образец 3). ФЛ 5ЦБ в порах тушится, а его спектр уширяется. Это происходит на фоне возрастания ФЛ ПК. В то же время положение максимума полосы ($\lambda \approx 400$ нм), относящейся к эксимерному свечению 5ЦБ [17], существенно не изменяется.

Различия в спектрах макрообъема 5ЦБ и 5ЦБ, диспергированного в ПК, могут свидетельствовать о том, что помимо кластеризации ЖК в порах проявляется его эффективное взаимодействие с матрицей. Это подтверждается результатами для ЖК, диспергированных в другие пористые среды [8–10, 21]. Для исследования межфазных

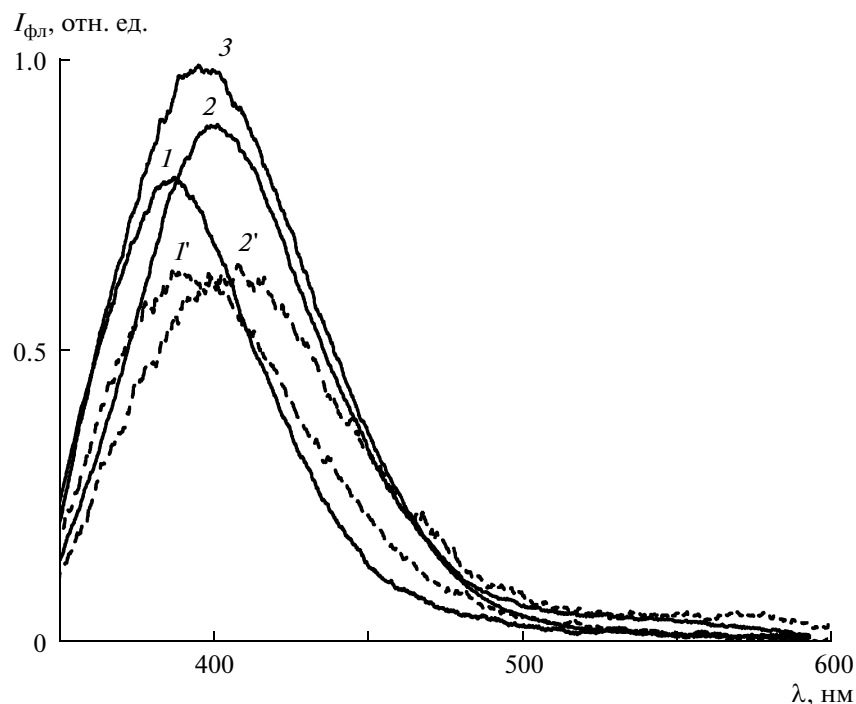


Рис. 3. Спектры ФЛ ЖК 5ЦБ в макрослое (спектры 1, 2 и 3) и в диспергированном состоянии в образце ПК № 3 (спектры 1', 2'). Спектр 3 — стационарный, а спектры 1, 2, 1' и 2' — времяразрешенные. Задержка между возбуждением и регистрацией спектров равна 0.7 (спектры 1, 1') и 10 нс (спектры 2, 2').

взаимодействий в системе ПК—5ЦБ был использован метод ИК спектроскопии.

3.3. Инфракрасные спектры системы ПК—ЖК 5ЦБ

На рис. 4 приведены спектры ИК поглощения образцов ПК с различной пористостью (образцы ПК № 3 и № 4). Как видно из рисунка, в спектрах поглощения образцов исходного ПК присутствует полоса колебательных мод кремниевого каркаса Si—Si с максимумом на частоте 614 см^{-1} . В спектре также наблюдаются полосы, характерные для окисленного и гидроксильного состояния кремния, реализуемых на его поверхности. Это прежде всего полосы валентных и деформационных колебаний силоксановых групп Si—O—Si с максимумами соответственно на частотах 1080 , 1120 и 458 см^{-1} . Кроме того, в высокочастотной области спектра ИК поглощения исследованных образцов ПК отчетливо проявляется полоса валентных колебаний ассоциированных (связанных водородными связями) силанольных групп Si—OH с максимумом на частоте 3623 см^{-1} . Следует отметить, что интенсивность полосы поглощения силанольных групп в спектре поглощения образцов ПК уменьшается с уменьшением пористости образцов. Это свидетельствует о локализации окисленного и гидроксильного

кремния на стенках пор или, равнозначно, на поверхности кремниевых нитей.

В ИК спектрах поглощения образцов исходного ПК четко просматривается широкая полоса с максимумом на частоте 3410 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп адсорбированной воды. Слабые полосы поглощения с максимумами 2268 и 2140 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям групп SiH(O₃) и SiH(SiO₂) [22]. Таким образом, поверхность пор адсорбирует на себя водород и гидроксильные группы.

В спектрах также присутствуют слабые полосы валентных C—H-колебаний групп CH₂ и CH₃ с максимумами на частотах 2980 , 2923 и 2849 см^{-1} . Они, скорее всего, соответствуют остаткам этилового спирта, который использовался для промывки образцов.

Для анализа спектров образцов ПК—5ЦБ было использовано отнесение колебательного спектра ЖК 5ЦБ, полученное ранее на основе квантово-химических расчетов [23]. Вначале была исследована область спектра $3000\text{—}4000\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям OH-групп на поверхности ПК. Было обнаружено, что отвечающая этим колебаниям широкая полоса с максимумом при 3410 см^{-1} претерпевает существенные изменения при заполнении 5ЦБ. В ней появляются две новые компоненты с максимумами на

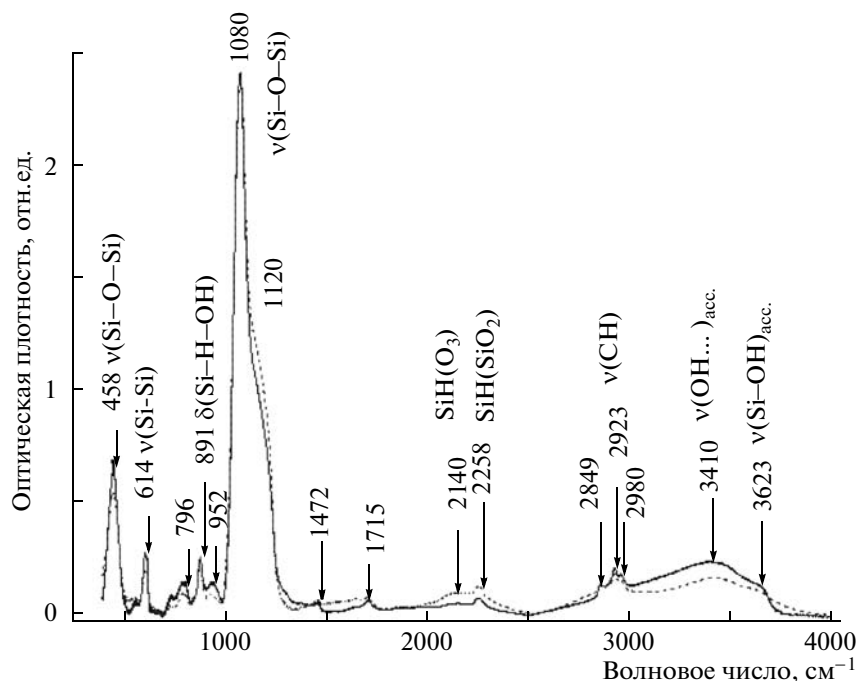


Рис. 4. Спектры ИК поглощения образцов ПК разной пористости: сплошная кривая — образец № 3, пунктирная кривая — образец № 4. Колебания с индексом “асс” соответствуют ассоциированным группам.

частотах 3450 и 3623 см^{-1} , которые, по-видимому, соответствуют валентным колебаниям OH-групп на поверхности пор ПК, участвующих в водородной связи с молекулами 5ЦБ.

Ответ на вопрос о том, какие группы молекул 5ЦБ принимают участие в образовании водородных связей с поверхностью пор, дает анализ ИК спектров заполненных образцов в области валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ цианогруппы 5ЦБ (2100–2300 см^{-1}) (рис. 5). Разностный спектр, представленный на этом рисунке, был получен путем вычитания спектра поглощения чистого 5ЦБ из спектра ПК, заполненного 5ЦБ. Разностный спектр содержит информацию о структуре и динамике молекул 5ЦБ в приповерхностном слое. По сравнению со спектром исходного 5ЦБ в разностном спектре наблюдается новая полоса, смещенная в высокочастотную область спектра, с максимумом на частоте 2258 см^{-1} . Эта полоса соответствует слабо выраженному перегибу ($\sim 2248 \text{ см}^{-1}$), наблюдающемуся на высокочастотном крыле полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ с максимумом 2248 см^{-1} в спектре ПК после его заполнения ЖК 5ЦБ (кривая 2 на рис. 5). Как было показано в наших предыдущих работах [23, 24], эта дополнительная полоса поглощения соответствует валентным колебаниям цианогруппы, участвующей в водородной связи с поверхностными гидроксильными ($\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}$) или силанольными группами ($\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{H}-\text{O}-\text{Si}$). Указанные экспериментальные факты свидетельствуют

об эффективном взаимодействии группы CN молекул 5ЦБ с OH-группами, присутствующими на поверхности пор ПК.

4. Обсуждение результатов

В этом разделе обсуждаются механизмы переноса энергии от 5ЦБ к ПК и свечения ПК, насыщенного ЖК 5ЦБ. Рассмотрим сначала механизмы свечения компонент системы — ненаполненного ПК и ЖК 5ЦБ.

Спектры ФЛ ЖК 5ЦБ ранее изучались несколькими группами [25–27], а также нами в течение последних лет [17, 28]. Было показано, что сложная структура спектра ФЛ этого вещества связана с комбинацией мономерного и эксимерного свечений, причем последнее определяется несколькими типами эксимеров.

В кристаллическом кремнии возможны два механизма свечения: излучательная рекомбинация свободных электрона и дырки или аннигиляция экситонов. Из-за того что кремний — непрямозонный материал, вероятность прямой излучательной рекомбинации носителей заряда в нем весьма мала — на порядок меньше вероятности свечения при экситонной аннигиляции. Однако эффективность последнего механизма в макроскопических образцах кремния также невысока. Это обусловлено малой энергией связи носителей в экситоне (порядка 14 мэВ), а значит, малой концентрацией электронно-дырочных пар при комнатной температуре [29]. Указанные причины

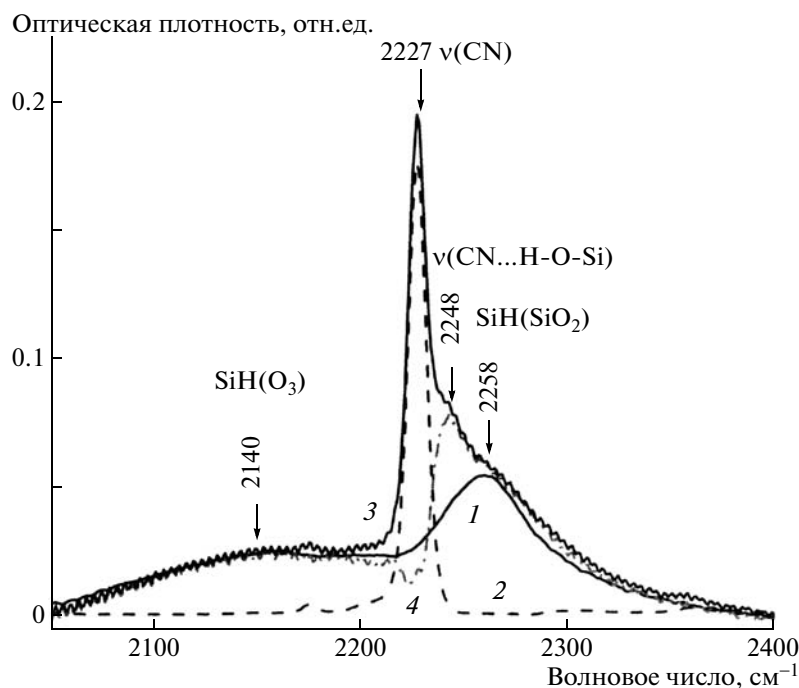


Рис. 5. Фрагменты спектров ИК поглощения исходного ПК (1), чистого 5ЦБ (2) и ПК, заполненного ЖК 5ЦБ (3), в области валентных колебаний группы CN. Разностный спектр (4), соответствующий части 5ЦБ, взаимодействующей со стенками пор, получен путем вычитания спектра чистого 5ЦБ из спектра заполненного ПК. Данные соответствуют образцу ПК № 3.

объясняют очень низкий квантовый выход ФЛ кристаллического кремния.

Ситуация кардинально изменяется при понижении размера кристаллических частиц до 1–10 нм, что достигается в пористом кремнии. При этом радиус экситонов Ванье–Мотта ограничен размером наночастиц, что приводит к существенному увеличению энергии связи носителей в электронно-дырочной паре. Энергия связи экситонов весьма чувствительна к состоянию поверхности нанонитей, а также к поляризации окружающей среды. При благоприятных условиях энергия связи экситонов в кремниевых нитях диаметром 1.5–3 нм может достигать 60–140 мэВ [30]. Увеличение энергии связи приводит к росту концентрации экситонов, а следовательно, к усилению интенсивности поглощения и ФЛ. Кроме того, уменьшение размера кристаллитов до единиц нанометров приводит к квантово-размерному эффекту – квантованию энергий электронов и дырок и увеличению ширины запрещенной зоны. Это проявляется в коротковолновом смещении спектра ФЛ.

Полученные нами спектры свечения ПК (рис. 1а и 2) хорошо объясняются в рамках таких представлений. Наблюдаемое свечение ПК в красно-желтой области спектра обусловлено формированием нанокристаллитов (нитей) в поверхностной области образцов. Увеличение “синего” сдвига спектра ФЛ с увеличением пористости об-

разцов связано с уменьшением размера нанокристаллитов. Широкий спектр ФЛ вызван распределением нитей по диаметру. Стационарные спектры ФЛ определяются излучением из всей совокупности нитей. В свою очередь время-разрешенные спектры соответствуют излучению нитей определенного диаметра: чем выше время задержки t_z , тем излучение более толстых нитей фиксируется в эксперименте. В пределе, при больших значениях t_z можно было бы наблюдать излучение кристаллического кремния. Следовательно, в ПК существует неоднородное распределение экситонов по энергиям и временам релаксации. Поэтому спектрально выделить ФЛ с определенной энергией затруднительно [20].

Теперь обратимся к процессам, происходящим в ПК, заполненном ЖК. Перенос энергии от 5ЦБ к ПК может быть излучательным и безызлучательным. Чтобы смоделировать излучательный процесс, незаполненный и заполненный образцы ПК возбуждались излучением He–Cd-лазера ($\lambda = 442$ нм) в области эффективной флуоресценции 5ЦБ. Однако эффективность ФЛ ПК при возбуждении светом лазера на длине волны эффективного излучения 5ЦБ была значительно меньше, чем у образцов, возбуждаемых при $\lambda = 337$ нм. Это приводит к заключению, что главный механизм переноса энергии от 5ЦБ к ПК – безызлучательный. В пользу безызлучательного переноса гово-

рит также уширение полос флуоресценции ЖК 5ЦБ при заключении его в поры (рис. 3, спектры 1' и 2'). Такое неоднородное уширение спектральных полос характерно для систем с эффективным безызлучательным переносом энергии [13, 15]. В коротковолновой области спектр возбуждения ПК перекрывается с длинноволновой частью спектра излучения 5ЦБ, отвечающего за эксимерное излучение. В этом случае на границе раздела ЖК–ПК возможна гибридизация молекулярных возбуждений в 5ЦБ и экситонов Ванье–Мотта в ПК и безызлучательный перенос энергии от ЖК к ПК. Такой перенос энергии от 5ЦБ к ПК ослабляет свечение ЖК в области эксимерного излучения. Поскольку эксимерное излучение происходит через возбуждение мономеров в преддимерных парах, то можно предположить, что константа скорости переноса энергии от ЖК к ПК сравнима с константой скорости образования эксимеров из преддимерных состояний.

Как показано в разд. 3.3, эффективное взаимодействие в изучаемой системе возникает, главным образом, за счет формирования водородных связей между полярной группой $C\equiv N$ молекулы 5ЦБ и силанольными группами частично окисленной поверхности кремния. Возможно, водородные связи с молекулами 5ЦБ образуют также гидроксильные группы молекул воды, адсорбированных на стенках пор. Таким образом, образование межфазных водородных связей типа $C\equiv N...H-O$ вместе с благоприятным соотношением энергетических уровней ПК и 5ЦБ являются крайне важным условием переноса энергии от ЖК 5ЦБ к ПК. Принимая во внимание преобладание поглощения молекулами 5ЦБ, находящимися в ассоциированном состоянии, и экситонного свечения в ПК, предполагается, что энергия от возбужденных ассоциатов 5ЦБ посредством водородных межфазных мостиков переносится на ПК, увеличивая интенсивность возбуждения носителей, а значит, интенсивность формирования электронно-дырочных пар и их излучательной релаксации.

В заключение отметим, что ЖК 5ЦБ оказался исключительно удачным наполнителем для наноструктурированного ПК не только с точки зрения положения спектра ФЛ, но и с точки зрения диэлектрических свойств. Как указывалось выше (разд. 3.2), свойства экситонов у поверхности наноструктурированного полупроводника сильно зависят от диэлектрических свойств окружения. Диэлектрическая проницаемость ПК сравнима с проницаемостью ЖК 5ЦБ. При этом заполнение ПК ЖК слабо изменяет энергию связи экситонов, а значит, интенсивность и спектральное положение экситонной ФЛ.

5. ВЫВОДЫ

Исследованы спектры ФЛ и ИК спектры поглощения ПК, наполненного ЖК 5ЦБ. Выявлено, что наполнение пор ЖК 5ЦБ приводит к значительному (2–3 раза) усилению свечения ПК при УФ возбуждении ($\lambda = 337$ нм). Этот эффект обусловлен безызлучательным переносом энергии от 5ЦБ к ПК благодаря двум причинам: 1) благоприятному соотношению спектров поглощения и испускания компонент (спектр испускания 5ЦБ перекрывается со спектром поглощения ПК), 2) эффективному молекулярному взаимодействию 5ЦБ со стенками кремниевых пор путем образования водородных связей.

Предложен механизм передачи энергии в композите, согласно которому энергия молекулярного возбуждения 5ЦБ через межфазные ассоциаты типа 5ЦБ...H–O–Si– безызлучательно передается нанокристаллитам ПК, усиливая его ФЛ путем рождения и излучательной рекомбинации дополнительных электронно-дырочных пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках программы “Нанозифика и наноэлектроника” (проект № ВЦ138). Авторы выражают благодарность проф. Яну Барану (Jan Baran), Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук, Вроцлав, за содействие в проведении измерений ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Properties of Porous Silicon / Ed. by Canham L. London: WILEY-VCH, 1997. 400 p.
2. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surf. Sci. Rep. 2000. V. 38. P. 1.
3. Steward M.P., Buriak J.M. // Adv. Matter. 2000. V. 12. № 12. P. 859.
4. Gao J., Gao T., Li Y.Y., Sailor M.J. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 2229.
5. Leonard S.W., Mondia J.P., van Driel H.M., Toader O., John S., Busch K., Birner A., Gösele U., Lehmann V. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 4. P. R2389.
6. Weiss H.M., Quyang H., Zhang J., Fauchet P.M. // Opt. Express. 2005. V. 13. № 4. P. 1090.
7. Wolkin M.V., Chan S., Fauchet P.M. // Phys. Stat. Sol. A. 2000. V. 182. № 1. P. 573.
8. Iannacchione G.S., Crawford G.P., Zimmer S., Doane J.W., Finotello D. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 16. P. 2595.
9. Пирятинский Ю.П., Ярошук О.В., Долгов Л.А., Бедная Т.В., Энке Д. // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 4. С. 566.
10. Ярошук О.В., Пирятинский Ю.П., Долгов Л.А., Бедная Т.В., Энке Д. // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 444.
11. Agranovich V.M., La Rocca G.C., Bassani F. // JETP Lett. 1997. V. 66. P. 748.

12. *Agranovich V.M., Basko D.M., La Rocca G.C., Bassani F.* // J. Phys.: Cond. Mater. 1998. V. 10. P. 9369.
13. *Letant S., Vial J.C.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 1. P. 1.
14. *Agranovich V.M., Basko D.M., La Rocca G.C., Bassani F.* // Synthetic Metals. 2001. V. 116. P. 349.
15. *Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В.* // Структура и динамика молек. систем. 2003. Т. 10. № 3. С. 37.
16. *Piryatinski Yu.P., Dolgov L.O., Yaroshchuk O.V., Lazrouk S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2007. V. 467. P. 195.
17. *Пирятинский Ю., Ярошук О.* // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. № 6. С. 942.
18. *Кашкаров П.К.* // Соросовский общеообразовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 102 (http://window.edu.ru/window_catalog/files/r21160/0101_102.pdf).
19. *Tsu R., Bablic D., Ioriatti L. Jr.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 3. P. 1327.
20. *Кашкаров П.К., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю.* // ФТП. 1996. Т. 30. № 8. С. 1479.
21. *Aliev F.* // Access in Nanoporous Materials / Ed. by Pinnavaia T., Thorpe M. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 335–354.
22. *Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И.* // ФТП. 1999. Т. 33. В. 2. С. 198–204.
23. *Gnatyuk I., Puchkovskaya G., Yaroshchuk O., Goltsov Y., Matkovskaya L., Baran J., Marawska-Kowal T., Ratajchak H.* // J. Molec. Struct. 1999. V. 511–512. P. 189–197.
24. *Gnatyuk I., Gavrilko T., Puchkovska G., Chashechnikova I., Baran J., Ratajchak H.* // J. Molec. Struct. 2002. V. 614. P. 233–242.
25. *Данилов В.В., Мазуренко Ю.Т., Савельев Д.А.* // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. В. 4. С. 748.
26. *Ikeda T., Kurihara S., Tazuke S.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6550–6555.
27. *Kato S., Lee B., Pac C.* // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 5. P. 595.
28. *Пирятинский Ю.П., Ярошук О.В.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 4. С. 569.
29. *Cullis G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 909.
30. *Sanders G.D., Chang Y.C.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 9202.