

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДсорБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С МАТРИЦЕЙ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

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

*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет*

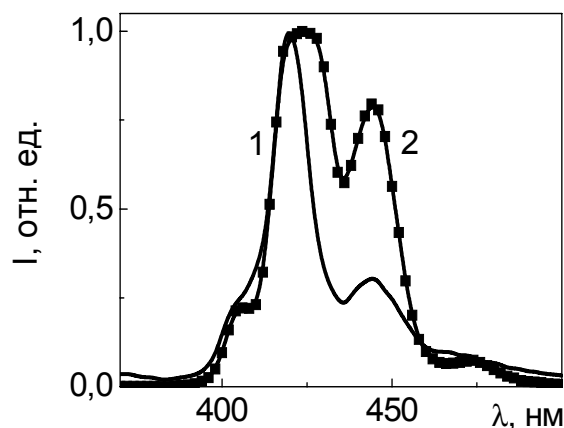
Пленочные системы, состоящие из органических молекул, адсорбированных в «активных» пористых матрицах из полупроводников, представляют фундаментальный и прикладной интерес. С помощью таких структур можно исследовать обмен энергией между молекулами и подложкой и влияние локальных электрических полей подложки на спектральные характеристики молекул красителя. Кроме того, органические молекулы на «активных» подложках - это база для создания новых материалов с управляемыми свойствами для микро- и наноэлектроники, а также для нелинейной оптики. Перспективным материалом для таких систем является пористый кремний, потому что к настоящему времени его собственные оптические и электрофизические свойства достаточно хорошо изучены. В зависимости от используемой технологии можно получить несветящийся мезопористый кремний (mesopSi), с диаметром пор 5-10 нм, или нанопористый кремний (nanopSi), с диаметром пор 2-3 нм, обладающий собственной люминесценцией [1-3].

В данной работе, оптические свойства адсорбированных в порах органических молекул, а также перенос энергии от фотовозбужденных молекул в кремниевую матрицу исследовались методом люминесцентной спектроскопии. Поскольку поведение молекул и молекулярных кластеров в порах, а также их взаимодействие с подложкой в значительной степени определяется величиной их дипольного момента, склонностью к димеризации, наличием или отсутствием концентрационного тушения флуоресценции, в данной работе мы использовали диаметрально различные по этим характеристикам молекулы антрацена и родамина В.

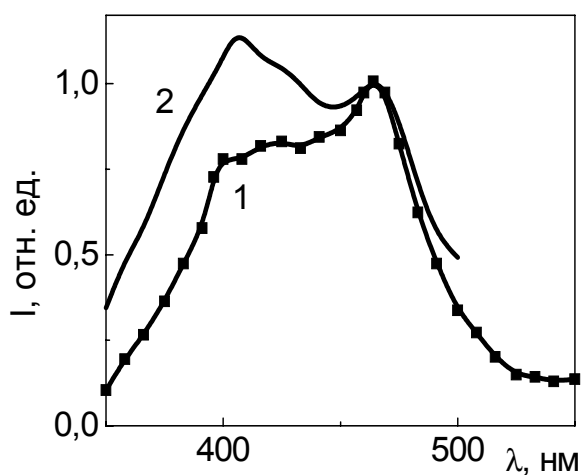
Измерения проводились с помощью автоматизированного спектрофлуориметра, собранного на основе монохроматоров МДР-12, МДР-6, ФЭУ-136 и ксеноновой лампы в качестве источника излучения. Пористый кремний получался из кристаллического путем электрохимического травления в электролите, состоящим из смеси плавиковой кислоты и этанола. Нанесение красителей происходило путем выдерживания образцов в спиртовом растворе красителей в течение 20 минут, и последующего высушивания на воздухе.

Спектры флуоресценции молекул антрацена в растворе 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 mesopSi происходит перераспределение энергии между отдельными спектральными линиями, а также уменьшение основной вибронной частоты молекулы с 1320 до 1085 см<sup>-1</sup>.

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



**Рис.1.** Спектры люминесценции антрацена в mesopSi (1) и nanopSi (2).



**Рис.2.** Спектр возбуждения nanopSi (1) и nanopSi с антраценом (2).

Похожий вид спектров люминесценции антрацена в случае mesopSi и кристаллического кремния (cSi) говорит о том, что молекулы в крупных порах пористого кремния ведут себя как молекулы на поверхности монокристалла.

Спектры флуоресценции молекул антрацена в порах различного диаметра показаны на рис. 1. Для случая nanopSi наблюдается значительное уширение основной полосы люминесценции и ее сдвиг в длинноволновую область спектра. При этом спектральное положение вибронных повторений оставалось неизменным. Такое сильное неоднородное уширение спектральных линий характерно для систем со значительным переносом энергии.

Рассмотрим особенности собственной флуоресценции nanopSi в присутствии молекул антрацена. Положение и форма спектра флуоресценции nanopSi оставалось практически неизменным, но спектр возбуждения 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. Возможность такой фотосенсибилизации межзонных переходов в пористом кремнии возникает за счет большой концентрации молекул антрацена в порах. На наличие эффективного переноса энергии между органическими молекулами и пористой подложкой указывалось в работе [4].

Рассмотрим оптические свойства адсорбированного в порах родамина В. Как в случае с молекулами антрацена, похожие условия адсорбции молекул в поры mesopSi и на поверхность cSi наблюдаются и в случае родамина В. В обоих случаях происходит сдвиг максимума спектра и возрастание его полуширины приблизительно на одинаковую величину, по сравнению с раствором. Но в мезопористом кремнии наблюдается появление полосы в районе 610 нм, соответствующей люминесценции димеров красителя. Это свидетельствует о большей концентрации красителя в порах, чем на поверхности монокристалла и наличии вследствие этого значительного переноса энергии по слою молекул. Видимо, с

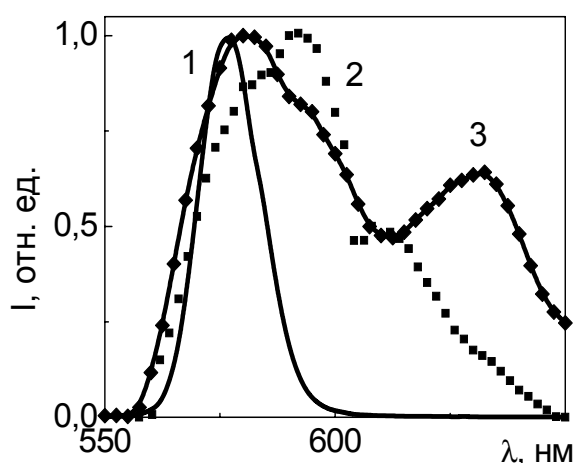


Рис. 3. Спектр люминесценции спиртового раствора родамина В (1) и родамина В в порах mesopSi (2) и nanopSi (3).

молекул родамина, обладающих большим дипольным моментом, со стенками мелких пор по сравнению с плоской поверхностью (и случаем крупных пор). Такой сдвиг свидетельствует о свечении более сложных ассоциатов молекул и комплексов краситель – пористый кремний. Наличие таких связанных комплексов молекул красителя с подложкой также отмечалось в работе [5].

Собственная фотолюминесценция nanopSi была ослаблена почти на порядок после адсорбции родамина, как видно из рис. 4. Отсутствие эффекта сенсibilизации люминесценции в nanopSi может быть связано со слабым перекрытием спектра испускания родамина со спектром возбуждения люминесценции nanopSi и с большей вероятностью переноса энергии по слою молекул в этом случае (о чем свидетельствует рост димерной полосы).

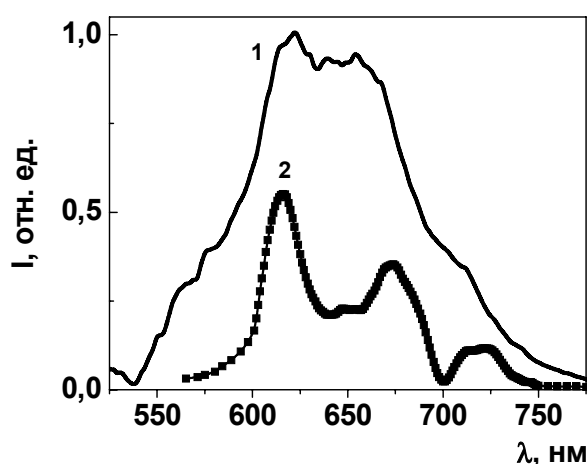


Рис. 4. Спектр флуоресценции nanopSi до (1) и после адсорбции родамина в поры (2) (увеличено в 3 раза).

этим обстоятельством связано то, что интенсивность флуоресценции родамина в порах была ниже, чем на «плоской» поверхности кристаллического кремния, несмотря на гораздо большую эффективную поверхность пористого полупроводника.

В отличие от антрацена, заметное уширение спектра родамина наблюдалось уже в mesopSi и еще более увеличивалось в случае nanopSi (рис. 3). Кроме того, в nanopSi более ярко проявлялась димерная полоса. При этом в случае nanopSi наблюдались сильные сдвиги основной и димерной полос спектра. Такое поведение спектра можно объяснить более сильным взаимодействием

молекул родамина, обладающих значительным дипольным моментом могут сильно влиять на условия существования экситонов в кремниевых остовах материала и приводить к эффекту подобному диэлектрическому тушению люминесценции nanopSi, который наблюдался в работе [6].

Адсорбция красителя на поверхность пористого кремния была практически полностью обратимой. Об этом свидетельствовало влияние введения растворителя на люминесценцию молекул родамина в пористом кремнии. При напуске паров этанола, происходило резкое возрастание интенсивности люминес-

ценции родамина В в порах, а положение и полуширина максимума была сходной со случаем раствора родамина. При этом о заполнении пор раствора родамина мы судили по резкому уменьшению интенсивности рассеянного сигнала. В дальнейшем, по мере испарения этанола, происходила обратная трансформация спектра: интенсивность сигнала уменьшалась, а полуширина спектра увеличивалась. После полного испарения растворителя, спектр возвращался к своему исходному виду.

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 монокристаллической подложке и в порах мезопористого кремния одинаков. 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, а также впервые зарегистрирована спектральная сенсбилизация фотолюминесценции нанопористого кремния за счет переноса энергии от молекул красителя в твердое тело.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, 82, 909 (1997).
- [2] М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией наноструктур. *ФТП* 2002, Т.36, вып. 3, с. 344-348.
- [3] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- [4] S. Letant and J.C. Vial. Energy transfer in dye impregnated porous silicon. *J. Appl. Phys.* 82 (1), 1 (1997).
- [5] L.T. Canham. Laser dye impregnated of oxidized porous silicon on silicon wafers. *Appl. Phys. Lett.* 63 (3), 337 (1993).
- [6] 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. *Phys. Low-Dim. Struct.*, 3/4 (1999) pp. 191-202.