

Интерпретация видимой фотолюминесценции взвешенных в этаноле разновеликих наночастиц кремния

© В.Е. Оглуздин[¶]

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 10 января 2005 г.)

Наночастицы кремния, полученные методом лазерной диссоциации молекул газа силана, были помещены в этанол. При облучении кюветы с такой средой излучением аргонового лазера в видимой области спектра наблюдается люминесцентный след распространяющегося сквозь кювету лазерного луча. В работе на основе модели классического гармонического осциллятора Лоренца и многофотонной схемы взаимодействия лазерного излучения с почти резонансной средой построена модель люминесцентного процесса в среде со взвешенными в ней наночастицами. Представленные в работе экспериментальные результаты обсуждаются и сопоставляются с выводами предлагаемой модели.

1. Введение

Две причины могут быть рассмотрены при проведении анализа процессов затухания свечения флуоресцирующих веществ: органических соединений, атомарных сред или недавно попавших в поле зрения исследователей наноструктур. Стандартной считается ситуация, согласно которой люминесцентное свечение связывается с однофотонным поглощением световых квантов одним из электронных переходов среды и задержка испускания новых световых квантов на другом электронном переходе. Затухание короткоживущего люминесцентного свечения после прекращения возбуждения в этом случае достаточно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью и подробно рассмотрено в литературе [1]. Однако вопрос об однофотонном процессе возбуждения среды при исследовании люминесценции не в полной мере отражает картину взаимодействия излучения со средой. Такой подход, например, не может объяснить появление иногда наблюдаемой антистоксовой люминесценции или симметрию между частотными спектрами поглощения и люминесценции [1]. В этом случае естественным оказывается другой подход к проблеме люминесцентного свечения, основанный на модели многофотонного просветления среды [2].

В качестве другой причины, способной привести к удлинению времени испускания средой люминесцентного свечения, в настоящей работе предлагается привлечение механизма замедления света, основанного на действующих величинах ненасыщенного показателя преломления среды $n(\nu_i)$ для фотонов люминесцентного излучения (ν_i — одна из множества частот в спектре люминесцентного излучения). Сразу отметим, что для одиночных фотонов излучения люминесценции величина ненасыщенного показателя преломления среды $n(\nu_i)$ может оказаться неожиданно большой. Если нам удастся показать, что указанный подход имеет право на существование, то, очевидно, что данные измерений длительности затухания свечения люминесценции могут

быть использованы для получения численных оценок величины показателя преломления исследуемой среды. В этом случае для стандартного определения величины показателя преломления из соотношения

$$n(\nu_i) = \frac{c}{V(\nu_i)} = \frac{ct}{s}$$

оказываются необходимыми данные экспериментальных измерений длительности затухания свечения люминесценции t и геометрические размеры s используемых кювет или образцов; $V(\nu_i)$ — скорость света в среде, зависящая от частоты ν_i .

Согласно закону сохранения энергии, в элементарном акте процесса многофотонного просветления среды происходит поглощение двух квантов возбуждающего излучения $2h\nu$ и рождение двух новых квантов — фотона люминесценции $h\nu_i$ и поглощаемого средой фотона $h\nu_{0j}$. Такой процесс обычно имеет место в случае отсутствия точного резонанса между частотой возбуждающего излучения ν и собственной резонансной частотой ν_{0j} элементарных осцилляторов среды (или, например, частотой межуровневого перехода ν_{0j} [3]). При этом такие почти резонансные диполи (осцилляторы) среды частично могут оказаться в возбужденном, инвертированном состоянии, что и обеспечивает просветление среды. Возвращение таких диполей в исходное невозбужденное состояние может осуществиться либо безызлучательным путем за счет передачи запасенной энергии среде в виде тепла, либо в виде каскадного ступенчатого, с привлечением метастабильных уровней, процесса высвечивания, характерного для кристаллофосфоров [1], которые в данном сообщении не рассматриваются.

Цель нашего сообщения — обсуждение и интерпретация характерного для атомных, молекулярных или наноразмерных структур явлений быстрой короткоживущей люминесценции (флуоресценции), которая согласно [4], обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний. Рассмотренная в работе модель в первую очередь сопоставляется с результатами экспериментального исследования люминесценции взвешенных в этаноле наночастиц кремния, но, по мнению автора, может быть использована и для других сред.

[¶] E-mail: ogluzdin@kapella.gpi.ru

2. О модели многофотонного просветления среды и о наблюдении люминесценции в среде, состоящей из ансамбля классических разночастотных осцилляторов Лоренца. О замедлении распространения фотонов люминесцентного излучения в неоднородно уширенной среде

Существо этой модели заключается в том, что исследуемая среда рассматривается как ансамбль классических разноразмерных, разночастотных осцилляторов (фактически — оптических электронов, находящихся в окружении того или иного количества положительных ионов молекулы или наночастицы среды в том или ином энергетическом состоянии). В спектроскопии такие среды, в которых резонансные частоты частиц среды не совпадают и распределены в широкой спектральной области, носят название неоднородно уширенных сред.

Как правило, частота возбуждающего излучения ν в случае наблюдения люминесценции равна или меньше собственной резонансной частоты ν_{0j} осцилляторов (мод) среды. Сразу заметим, и это будет показано в настоящей работе, что в противном случае, когда $\nu > \nu_{0j}$, мы должны ожидать, согласно модели многофотонного просветления среды, появление излучения люминесценции в антистоксовой относительно частоты накачки области спектра.

Эта модель недавно была предложена в работах [2,5] при обсуждении процесса люминесценции взвешенных в этаноле наночастиц кремния [6,7]. Кратко остановимся на описании модели многофотонного просветления среды. Схема элементарного процесса взаимодействия излучения с люминесцирующей средой и рождения фотонов люминесценции на частотах ν_i согласно закону сохранения энергии имеет вид

$$h\nu_i = 2h\nu - h\nu_{0j}, \quad (1)$$

где ν — частота возбуждающего излучения, ν_i — частота одной из составляющих регистрируемого на выходе среды спектра люминесцентного излучения ($i = 1, 2, 3 \dots$), ν_{0j} — собственная частота осцилляторов среды, которые в результате процесса (1) переводятся в возбужденное состояние ($j = 1, 2, 3 \dots$). Индексы $0j$ характеризуют множество собственных резонансных частот поглощающих осцилляторов среды. Индексы j соответствуют множеству частот спектра вторичного излучения (люминесценции), возбуждаемого согласно процессу (1).

Мы отдаем себе отчет в том, что спектр собственных частот осцилляторов неоднородно уширенной среды ν_{0j} , как правило, широкий и соответствует тем участкам спектра, на которых имеет место однофотонное поглощение светового излучения (например, по результатам

измерения пропускания светового излучения такой средой на спектрометре в слабом световом поле).

Нам предстоит разобраться с судьбой фотонов люминесцентного излучения, имеющих частоту ν_i . Как правило, максимум спектра люминесценции сдвинут относительно частоты возбуждающего излучения ν в стоксову область спектра. Регистрация спектра люминесцентного свечения, как правило [1], осуществляется в направлении, не совпадающем с направлением распространения излучения накачки, а между осью пучка возбуждающего излучения и окном фотоприемника находится исследуемая среда. На оси светового пучка возбуждающего излучения часть этой среды оказывается в условиях резонансного или почти резонансного насыщения. Однако с удалением от оси пучка возбуждающего излучения, например, вблизи окна фотоприемника условия распространения излучения могут измениться (например, из-за изменения степени насыщения среды). Согласно (1), в среде одновременно присутствуют фотоны возбуждающего излучения ν , распространяющиеся главным образом вдоль направления оси пучка, и фотоны люминесцентного излучения ν_i , рассеиваемые в угол 4π . Из-за отражения излучения на окнах кюветы и ее стенках в телесном угле 4π возможно присутствие фотонов возбуждающего излучения, а также фотонов излучения комбинационного рассеяния [6,7].

Из соотношения (1) следует правило зеркальной симметрии для спектров люминесцентного свечения и однофотонного поглощения среды [8], так как имеет место соотношение

$$\nu_{0j} - \nu = \nu - \nu_i.$$

Правило зеркальной симметрии сводится к следующему определению: разность между частотой осцилляторов среды, поглощающих излучение, и частотой возбуждающего излучения равна разности между частотой возбуждающего излучения и частотой излучения люминесценции (одной из его спектральных составляющих).

Кроме того, если частота возбуждающего излучения оказывается выше, чем собственная частота осцилляторов среды ($\nu > \nu_{0j}$), то из соотношения (1) следует возможность наблюдения люминесценции, смещенной относительно частоты возбуждающего излучения в антистоксову область спектра, при условии оптимизации условий эксперимента, направленной на уменьшение поглощения средой этого излучения. Такая оптимизация предполагает учет вторичного поглощения средой люминесцентного свечения [1].

Прежде чем переходить к проблеме замедления света и ее связи с явлением люминесценции, уместно напомнить ряд особенностей взаимодействия излучения со средой, состоящей из набора невзаимодействующих между собой разноразмерных и соответственно разночастотных гармонических осцилляторов.

Итак, наша модель будет опираться на следующее предположение. Определяющие процессы рассеяния оптического излучения электронов отдельно взвешенной в

среде молекулы (или наночастицы) должны подчиняться закономерностям, вытекающим из модели классического гармонического осциллятора Лоренца [9,10].

Электрон массы m удерживается в равновесии при $x = 0$. При смещении электрона на него действует сила Gx , где G — упругость, т.е. сила на единицу длины смещения. В нашем случае величина G должна учитывать число положительных ионов N , содержащихся в отдельной молекуле или наночастице, и поэтому в общем виде $G_k = f(N)$, где N — количество ионов одной молекулы или наночастицы, в совместном поле которых колеблются электроны ($N = 1, 2, 3 \dots$), а индекс k учитывает стереометрию расположения этих ионов ($k = 1, 2, 3 \dots$). Простейшее уравнение движения такого электрона имеет вид [9,10]

$$mx + G_k x = 0. \quad (2)$$

Известное решение такого уравнения — мода — гармоническое колебание, характеризуемое собственной резонансной частотой

$$\nu_{0j} = \frac{\sqrt{G_k/m}}{2\pi}. \quad (3)$$

Таким образом, мы смогли определиться с набором собственных частот ν_{0j} , характерных для среды рассматриваемого типа. Если в случае среды, состоящей из одинаковых атомов с единственным оптическим электроном, спектральные характеристики определяет этот единственный электрон, характеризующийся частотой ν_{01} (одна оптическая мода), то в случае ансамбля разноразмерных осцилляторов среды (молекул, наночастиц) мы имеем широкий спектр — суперпозицию собственных резонансных частот ν_{0j} , т.е. мод, смещенных друг относительно друга и независимых друг от друга. Поэтому оптические эффекты, в том числе нелинейно-оптические, должны быть представлены, как правило, широкими спектральными линиями или полосами, что отражало бы вклад множества мод (собственных резонансных частот гармонических осцилляторов среды), характеризующихся разной величиной упругости G_k и геометрической ориентацией частиц. С изменением упругости, согласно (3), должна изменяться собственная резонансная частота ν_{0j} .

Согласно модели классического гармонического осциллятора Лоренца, для частоты возбуждающего излучения ν , меньшей, чем собственная резонансная частота среды $\nu < \nu_{0j}$, показатель преломления среды $n(\nu) > 1$, а для частоты, выше резонансной $\nu > \nu_{0j}$, имеем $n(\nu) < 1$ [9–11]. Отличие показателя преломления от единицы свидетельствует о том, что для почти резонансных фотонов пучка лазерного излучения на границе среды существует особенность [12] — за поверхность, ограничивающую исследуемую среду $n(\nu) \neq 1$, может проникнуть только часть падающего излучения (в задачах линейной классической оптики). В первую очередь это касается фотонов, частота которых $\nu > \nu_{0j}$. В этом

случае деструктивная интерференция [10] должна приводить к гашению излучения. В случае $\nu < \nu_{0j}$, из-за того что $n(\nu) > 1$, скорость распространения излучения $V(\nu) = c/n(\nu)$ должна замедляться. О том, что величина показателя преломления в этой области спектра может оказаться величиной, много большей чем 1, указывается, например, в [11]. Для лазерного излучения это препятствие без труда преодолевается за счет нелинейно-оптического процесса, приводящего к динамической компенсации дисперсии. Связанная с данным обстоятельством проблема замедления люминесцентного (вторичного) излучения будет рассмотрена в следующем разделе.

3. Следствие, вытекающее из предлагаемой модели. Учет того обстоятельства, что излучение люминесценции слабое и не способно осуществить динамическую компенсацию дисперсии отдельных осцилляторов среды. Возможность наблюдения замедления светового излучения люминесценции при выполнении требований рассматриваемой модели

Мы не будем останавливаться на случае, когда частота возбуждающего излучения (накачки) ν строго соответствует собственной резонансной частоте ν_{0j} оптических электронов исследуемой среды. Этот случай обстоятельно изучен в литературе [10,11,13] и для нас он интересен только тем, что процессы однофотонного поглощения и излучения взаимно уравниваются, а среда в поле излучения накачки просветляется, что приводит к динамической компенсации дисперсии на этом ближайшем к частоте накачки участке спектра. Если между частотой излучения ν и резонансной частотой среды ν_{0j} имеется небольшая частотная расстройка, то динамическая компенсация дисперсии может происходить за счет шестифотонного параметрического рассеяния [3,14].

Остаются две области спектра, к которым будет привлечено наше внимание. Первая — смещенная относительно частоты накачки в антистоксову область часть спектра, занимаемая такими осцилляторами среды, которые, согласно (1), поглощая в процессе просветления среды фотоны на частоте ν_{0j} , выполняют роль поглотителя, теплообменника — эти осцилляторы преобразуют избыток передаваемой среде энергии в тепло. И вторая область спектра, соответствующая частотам люминесценции излучения ν_i , где поглощение и процессы насыщения менее существенны. Как правило, эта область спектра расположена со стоковой стороны относительно частоты накачки (собственные резонанс-

ные частоты этой области спектра обозначим ν'_{0j}). А поглощение и процессы насыщения несущественны потому, что люминесцентное излучение на частоте ν_i распространяется в телесном угле 4π , что ограничивает и уменьшает напряженность светового поля.

Итак, нам предстоит разобраться с судьбой фотонов люминесцентного излучения, имеющих частоту ν_i .

Установлено, что в случае почти резонансного взаимодействия пучков лазерного излучения со средой фотоны одной и той же частоты могут распространяться в одной и той же среде с разными скоростями в зависимости от интенсивности излучения (или степени насыщения среды). Это обстоятельство позволило экспериментально продемонстрировать существование „сверхсветовых“ фотонов, способных вызвать появление излучения Черенкова [14].

В данной работе наша цель оказывается обратной: найти условия распространения сверхмедленного излучения. Мы будем отталкиваться от определения абсолютного показателя преломления $n(\nu_i) = c/V(\nu_i)$ [11], а также воспользуемся тем соображением, что в случае малых напряженностей поля люминесцентного излучения E_i можно пренебречь эффектами насыщения.

Заслуживает внимания одно обстоятельство. Существенны две частоты колебаний оптического электрона в атоме (молекуле, наночастице) [9–11]. Согласно [11], резонансная частота электрона определяется частотой поля возбуждающего светового излучения. Одновременно, и это очень важно, согласно [9–11], собственная стартовая резонансная частота оптических электронов среды определяется лишь упругостью (силой, действующей на электрон на единицу длины смещения, см. соотношение (3)).

В связи с этим условно разделим осцилляторы среды на два вида: активные и пассивные. Первые колеблются с частотой поля возбуждающего излучения, их дисперсионная кривая может смещаться вслед за частотой возбуждающего излучения. Пассивные осцилляторы среды привязаны к одной единственной частоте ν'_{0j} , определяемой только взаимодействием оптических электронов с их окружением (это составные части атома, молекулы, наночастицы, окружающие оптический электрон). Однако их изначальное присутствие в среде определяет стартовую величину показателя преломления $n(\nu_i)$ для излучения люминесценции на частоте ν_i и скорость распространения этого излучения.

Согласно [11], в случае газообразных сред, а также веществ с большой плотностью (т.е. жидкостей или твердых тел) обратная пропорциональная зависимость в дисперсионной формуле Зельмейера между величиной $n(\nu_i) - 1$ и разностью частот $\nu'_{0j} - \nu_i$ предполагает, что в случае, когда $\nu_i < \nu'_{0j}$, а $\nu_i \rightarrow \nu'_{0j}$, величина показателя преломления может оказаться сколь угодно большой.

Поэтому, если мы обратимся к приведенному в [11] результату, то при сколь угодно малой разнице частот ν_i и ν'_{0j} получим *неограниченный рост величины показателя преломления $n(\nu_i)$* .

Соединение	Растворитель	Время жизни флуоресцентного состояния, нс	Показатель преломления (приблизительная оценка)
Антрацен	Гексан	5	~ 150
Бензол	Циклогексан	23	~ 690
Нафталин	Циклогексан	110	~ 3300
Пирен	Парафин	520	~ 15600

Для иллюстрации модели мы можем воспользоваться данными измерений времени жизни флуоресцентного состояния стандартных сред [15] и сделать приблизительные оценки для величины показателя преломления $n(\nu_i)$ (с точностью до расстояния, преодолеваемого излучением люминесценции в среде по направлению от оси пучка возбуждающего излучения к фотокатоду фотоприемника, см. таблицу).

Большие величины показателя преломления и определяют замедление распространения люминесцентного свечения. Оценка величины показателя преломления выполнена в предположении, что расстояние, на которое распространяется излучение люминесценции в среде, составляет 1 см. К сожалению, в работе [15] отсутствует информация по данному вопросу. Очевидно, что для кюветы длиной 10 см величина показателя преломления должна быть уменьшена в 10 раз.

4. Экспериментальная часть

Теперь, когда мы обсудили предлагаемую модель и ее следствия, связанные с замедлением распространения в среде излучения люминесценции, обратимся к рассмотрению предварительных экспериментальных результатов.

Получение ультрадисперсных порошков кремния с помощью лазерно-индуцированной диссоциации моносилана SiH_4 в газовой струе является одним из перспективных методов, так как позволяет получать сверхмалые частицы Si. Метод характеризует высокая химическая чистота получаемых в процессе конденсации кремниевых наночастиц. Авторами [16] методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии был исследован состав, размеры частиц и размерная дисперсия в зависимости от параметров синтеза. Там же приведены библиографические ссылки на пионерские работы в этой области исследований. Было установлено, что получаемые порошки состоят из кристаллической и аморфной составляющих Si. Размер частиц в значительной степени определяется скоростью потока газовой струи SiH_4 поперек сфокусированного луча CO_2 -лазера. Из опубликованных материалов следует, что размер частиц может колебаться от 3 до 150 нм.

Уникальные характеристики получаемого материала привлекли внимание не только к изучению морфологии наночастиц, но и к исследованию физических свойств

порошков. В нашей работе диссоциация силана и синтез наноразмерного порошка осуществлялись в проточном реакторе в струе силана, окруженной цилиндрическим потоком аргона. Схема нашей экспериментальной установки подобна представленной в работе [16]. Диаметр струи силана на выходе подающего газ сопла был равен 1 мм. Диаметр сопла, формирующего охватывающий поток аргона, составлял 3 мм. Напуск газа в реактор осуществлялся в условиях постоянной откачки реактора с помощью системы вакуумирования. В наших экспериментах по синтезу наноразмерного порошка мощность излучения CO_2 -лазера с длиной волны излучения 10.6 мк составляла 5–8 Вт. Излучение лазера фокусировалось таким образом, чтобы перетяжка светового пучка совпала со струей силана. После начала реакции эту операцию можно было осуществлять под визуальным контролем. В результате разложения силана по выше описанной процедуре на стенках реактора и в откачной ловушке осаждался серо-бурый порошок, состоящий (по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [6,7]) из частиц кристаллического и аморфного кремния с большой дисперсией по размерам. В общем случае смешивание на воздухе этих порошков с этанолом, ацетоном, глицерином дает практически не оседающую мутную взвесь. Однако в ряде случаев посредством последовательного разбавления спиртовых взвесей удается стимулировать процесс седиментации, в результате которого формируются осадок и прозрачный, стабильный и практически нерассеивающий свет коллоидный раствор светло-желтого оттенка. В отличие от исходной взвеси полученный коллоидный раствор обладает ярко выраженной способностью к фотолюминесценции под воздействием излучения сине-зеленых линий аргонового лазера.

Исследования проводились с использованием метода микроскопии КР, а также на автоматизированном спектрометре ДФС-24, предназначенном для исследования спектров КР и фотолюминесценции. Возбуждение спектров осуществлялось линией генерации аргонового лазера (488.0 нм, 100 мВт). Диаметр пятна сфокусированного лазерного излучения на образце составлял 1 мм. В исходном порошковом материале в спектрах фотолюминесценции наблюдалась слабая полоса, максимум которой соответствовал 600 нм. Интенсивность фотолюминесценции существенно возрастала при исследовании коллоидного раствора наночастиц в этаноле, а максимальный пик гигантского люминесцентного свечения смещался в зеленую область спектра [6,7].

4.1. Экспериментальное обоснование предлагаемой модели

Если обратиться к нашему эксперименту, то сначала естественно исследовать природу люминесцентного свечения используемого нами технического этанола (ФСР 42-0053-1437-01) и отметить связь его люминесцентного свечения с правилом зеркальной симметрии (1).

При использовании аргонового лазера (488.0 нм, $\nu = 20492 \text{ см}^{-1}$) для возбуждения люминесценции в техническом этаноле без добавления порошка Si в стоксовой, относительно частоты накачки, области спектра был получен слабый сигнал люминесценции с максимумами в области 2.16–2.26 эВ (575–548 нм). Если этот слабый сигнал люминесценции на частоте ν_i своим происхождением обусловлен процессом (1), то, согласно правилу зеркальной симметрии, нужно искать спектральную особенность в районе частоты ν_{0j} , смещенной в антистоксовую область.

Такой особенностью оказывается рост поглощения излучения этанолом в области длин волн 424.0–439.0 нм (частота ν_{0j}). Это было установлено с помощью спектрофотометрических измерений в слабом световом поле. Именно на этом участке спектра пропускание T кюветы с этанолом в направлении коротких длин волн начинает падать. Уменьшение пропускания этанолом слабого излучения в районе частоты ν_{0j} свидетельствует об однофотонном поглощении излучения и передаче порций энергии $h\nu_{0j}$ диполям среды.

В то же время сколь-нибудь заметного поглощения излучения на частоте аргонового лазера $\nu = 20492 \text{ см}^{-1}$ (2.54 эВ) по данным спектрофотометрических измерений в этаноле не обнаружено.

Таким образом, при исследовании люминесценции в этаноле (с разрешенным согласно сертификата количеством примесей) при использовании в качестве накачки аргонового лазера в результате нелинейного процесса (1) в каждом элементарном акте происходит поглощение двух фотонов накачки $h\nu$ и рождение одного фотона люминесцентного излучения на частоте ν_i , смещенной в стоксову область спектра. Диполи примесей среды, собственная частота которых ν_{0j} смещена относительно частоты накачки в антистоксову область спектра, переходят в возбужденное состояние. Поглощенная в таком процессе энергия затрачивается на нагрев среды за счет тепловой релаксации возбужденных диполей. На основании этого эксперимента можно сделать предварительный вывод о том, что процесс (1) оказывается ответственным за люминесценцию этанола.

4.2. Люминесценция среды: этанол + наночастицы Si

В тех же условиях, которые описаны в разд. 4.1, был измерен спектр „гигантской“ люминесценции подготовленного коллоидного раствора этанол + наночастицы Si. Спектр люминесценции такой среды при использовании аргонового лазера (488.0 нм) вместе с крыльями занимает энергетический интервал между ~ 1.85 (670 нм) и ~ 2.67 эВ (464 нм). Положение максимального пика люминесценции от измерения к измерению могло изменяться, возможно, из-за старения смеси или способа ее подготовки. Было зарегистрировано следующее положение максимума пика люминесцентного свечения: 2.25–2.28 эВ (~ 543 нм).

В соответствии с правилом зеркальной симметрии из соотношения (1) следует, что элементарные диполи, поглощающие избыток энергии и ответственные за люминесценцию в области этого максимального пика (смещенного относительно частоты накачки в стоксову область спектра), должны находиться в окрестности 438.5–442.0 нм (т.е. в антистоксовой, относительно частоты накачки, области спектра). Значительно большим является участок спектра, занимаемый диполями, обеспечивающими заполнение всей ширины спектра люминесценции. Согласно правилу зеркальной симметрии и соотношению (1) стоксовой границе спектра люминесценции 1.85 эВ (670 нм) соответствуют диполи ν_{0j} в области 383.2 нм, а антистоксовой границе спектра люминесценции 2.67 эВ (464 нм) — диполи ν_{0j} в области 514.2 нм.

За люминесцентный процесс отвечает участок спектра между 2.41 эВ (514.2 нм) и 3.23 эВ (383 нм), где происходит возбуждение элементарных диполей — гармонических осцилляторов среды, поглощающих избыток энергии. Именно о таком участке спектра с ансамблем гармонических осцилляторов с широким набором собственных частот шел разговор в разд. 2, посвященном рассмотрению используемой нами модели люминесцентного процесса в целом. Отметим, что границы этого участка спектра в значительной степени определяются чувствительностью используемой регистрирующей аппаратуры и спектральными характеристиками фотоприемников. По результатам изучения с помощью спектрофотометра процесса однофотонного поглощения в указанной области спектра сквозь кювету с коллоидным раствором могло проходить от 65% (383.2 нм) до 90% (514.2 нм) падающего излучения.

Итак, используя модель классического гармонического осциллятора Лоренца, схему многофотонного взаимодействия излучения с почти резонансной средой, а также правило зеркальной симметрии, нам удалось объяснить люминесцентные процессы в искусственно созданной наноконструктивной среде, состоящей из взвешенных в этаноле разноразмерных наночастиц кремния.

4.3. Предварительные выводы по результатам работы

Предложенная в работе модель и полученные экспериментальные результаты не противоречат основным закономерностям люминесцентного процесса [1,17] и могут быть использованы для интерпретации быстрой люминесценции [4].

Действительно, при возбуждении люминесценции в коллоидном растворе (этанол + Si) наблюдаемая широкая полоса свечения может быть объяснена классическим размерным эффектом (об этом свидетельствует множество частот ν_{0j} , принадлежащих разноразмерным осцилляторам). Данное положение относится как к используемой нами взвеси в этаноле разноразмерных наночастиц кремния, так и к пористому кремнию [18–20].

На наш взгляд, способ подготовки образцов пористого кремния определяет размер пор и тем самым разброс собственных частот осцилляторов, ответственных за люминесцентный процесс в этом материале.

Если частота возбуждающего излучения ν находится вне области наложения спектров поглощения и люминесценции ($\nu < \nu_{0j}$), то, согласно правилу Стокса, должна появляться лишь та часть спектра люминесценции, которая сдвинута в стоксову (относительно частоты накачки) область спектра.

В нашем случае, однако, частота возбуждающего излучения ν находится внутри области наложения спектров поглощения и люминесценции:

$$\nu_{0j} > \nu > \nu_i, \nu'_{0j}.$$

Из соотношения (1) становится понятной возможность наблюдения люминесцентного излучения на частотах, сдвинутых в антистоксову область спектра. Такое излучение присутствует в виде крыла линии люминесценции, уширенного в антистоксову область спектра относительно частоты излучения накачки. Это не противоречит правилу Стокса: спектр люминесценции и его максимум всегда должен быть сдвинут по сравнению со спектром поглощения в сторону низких частот [1,17].

Мы можем объяснить в рамках предлагаемой модели правило зеркальной симметрии, согласно которому спектры поглощения и люминесценции, представленные зависимостями от частот, оказываются зеркально-симметричными [1,17]. Это правило, как нетрудно убедиться, следует из соотношения (1)

$$\nu_i = 2\nu - \nu_{0j} \quad \text{или} \quad \frac{\nu_i + \nu_{0j}}{2} = \nu$$

и объясняет сущность размерного эффекта: частоты собственных колебаний элементарных диполей ν_{0j} зависят от размера наночастиц, и каждому набору электродиполей с частотой ν_{0j} соответствует своя спектральная составляющая люминесцентного свечения ν_i .

Природа антистоксова крыла линии люминесценции, как и сдвиг люминесценции в зеленую область спектра, на наш взгляд, свидетельствует о возбуждении частиц малого размера — электродиполей среды с меньшей величиной упругости G_i . Стоксову границу спектра люминесценции, по-видимому, задают наиболее крупные наночастицы. Для более крупных частиц, характеризующихся большей величиной упругости G , высота, на которую переводятся электроны, составляет ~ 3.23 эВ. Увеличение размера частиц, например за счет их слипания, способно приводить к дальнейшему смещению крыла спектра люминесценции в стоксову область. В связи со сказанным отметим, что присутствие в исследуемых кремнийсодержащих образцах в виде примесей легких атомов посторонних элементов должно вызывать смещение спектра в антистоксову область, а более тяжелых — в стоксову. Как отмечалось в работах [18–20], молекулярные соединения кремния с

кислородом, водородом, азотом, так же как и примеси, могут влиять на положение максимального пика спектра люминесценции.

Предлагаемая в данной работе модель, основанная на использовании многофотонного процесса, коррелирует с продемонстрированным в работе [18] нелинейным характером зависимости $I_{em} = f(I_{exc})$ и там же высказанным предположением о влиянии на процесс люминесценции многофотонных процессов. Здесь I_{em} — интенсивность люминесцентного излучения, I_{exc} — интенсивность возбуждающего излучения.

5. Заключение

В работе рассмотрена модель люминесцентного процесса, основанная на эффекте многофотонного просветления среды. Предложен простой способ измерения величины ненасыщенного показателя преломления люминесцирующей среды, основанный на прямом измерении длительности свечения люминесценции после выключения возбуждающего излучения и учете геометрических размеров кюветы с исследуемой средой. Высказано предположение, что запаздывание сигнала люминесцентного свечения есть следствие замедления света.

Автор благодарит В.А. Караванского, продемонстрировавшего способ подготовки коллоидных растворов и впервые обратившего внимание на их способность люминесцировать. Автор выражает также благодарность В.Г. Плотниченко, А.В. Червякову за помощь в получении спектров, В.С. Горелику, С.Б. Коровину, В.И. Пустовому за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 03-02-17025.

Список литературы

- [1] А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев, Л.В. Левшин, В.К. Прокофьев, А.Р. Стриганов. *Методы спектрального анализа* (М., Изд-во МГУ, 1962).
- [2] В.Е. Оглуздин. *Краткие сообщения по физике* (М., ФИАН, 2003) вып. 12, с. 3.
- [3] В.Е. Оглуздин. *ЖЭТФ*, **79**, 361 (1980).
- [4] С.И. Вавилов. *Собрание сочинений* (М., Изд-во АН СССР, 1952) т. 2.
- [5] В.Е. Оглуздин. Тр. Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2004) с. 131.
- [6] В.С. Горелик, Е.Д. Образцова, В.Е. Оглуздин, П.П. Свербиль, А.В. Червяков. Тр. V Межд. конф. „Оптика, оптоэлектроника и технологии“ (Ульяновск, Изд-во Ульян. ун-та, 2003) с. 27.
- [7] В.С. Горелик, В.Е. Оглуздин, И.А. Разматулаев, П.П. Свербиль, А.В. Червяков. Тр. IV Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“ (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2004) с. 132.
- [8] В.Л. Левшин. *Фотолюминесценция жидких и твердых веществ* (М., Наука, 1951).
- [9] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М., Мир, 1986). [Пер. с англ.: C.F. Bohren, D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles* (Wiley-Interscience Publication)].
- [10] Ф. Крауфорд. *Волны* (М., Наука, 1974). [Пер. с англ.: F.S. Grawford. *Waves. Barkleley Physics Course* (Mc Graw-Hill Book Company)].
- [11] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1970). [Пер. с англ.: M. Born, E. Wolf. *Principle of optics* (Pergamon-Press, 1966)].
- [12] В.Е. Оглуздин. *Краткие сообщения по физике* (М., ФИАН, 2002) вып. 9, с. 3.
- [13] П.Г. Крюков, В.С. Летохов. *УФН*, **99** (2), 169 (1969).
- [14] В.Е. Оглуздин. *УФН*, **174** (8), 895 (2004).
- [15] С.С. Тибилов, П.А. Шахвердов. В сб.: *Спектроскопия фотопревращений в молекулах*, под ред. И.А. Акимова и др. (Л., Наука, 1977) с. 92.
- [16] E.M. Khokhlov, D.V. Kolmykov, N.N. Kononov, G.P. Kuzmin, S.N. Polyakov, A.M. Prokhorov, N.A. Sulimov, O.V. Tikhonevitch. *Laser Phys.*, **8**, 1070 (1998).
- [17] Л.В. Тарасов. *Введение в квантовую оптику* (М., Высш. шк., 1987).
- [18] D.P. Savin, Ya.O. Roizin, D.A. Demchenko, E. Mugenski, I. Sokolska. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3048 (1996).
- [19] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [20] П.М. Томчук, Д.Б. Данько, О.Э. Кияев. *ФТТ*, **42**, 1964 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Interpretation of visible photoluminescence of differently sized silicon nanoparticles suspended in ethanol

V.E. Ogluzdin

A.M. Prochorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Silicon nanoparticles that had been prepared by the laser dissociation of the silane gas were placed in ethanol. Under the irradiation of a cell containing this medium with argon laser, a luminescent trace of the laser beam propagating through the cell was observed in the visible range. Based on the Lorentz model of classical harmonic oscillator and on the multifoton scheme of the interaction between the laser radiation and nearly resonant medium, the model of the luminescent process in the medium with suspended nanoparticles is developed. Experimental results are compared with the conclusions of the proposed model.