

06:07

Особенности фотоэмиссии органических красителей в матрице пористого кремния

© С.Н. Иванников, И.В. Кавецкая, В.М. Кашкаров,
А.С. Леньшин

Воронежский государственный университет
E-mail: kavetskaya@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2012 г.

Исследовано влияние сорбции органического красителя DCM (LC 6500) на характер фотолюминесценции в результате взаимодействия раствора с поверхностью пористого кремния, содержащего нанокристаллический Si.

Материалы для нанофотоники на основе пористого кремния (ПК), пропитанного растворами органических красителей, представляют большой интерес для современной техники обработки оптических сигналов. Соединение столь разнородных веществ в единый композитный материал позволяет получить серьезные преимущества по сравнению с исходными компонентами — это широкая возможность выбора органических красителей с самыми разными оптическими свойствами, излучающих в широком спектральном диапазоне, легкость введения красителей в неорганическую матрицу. С другой стороны, сама матрица обеспечивает возможность закрепления молекул красителя в определенном пространственном положении, а возможность получения пор разного размера позволяет добиваться того, чтобы молекулы красителя практически не взаимодействовали между собой и собственно с растворителем. В результате можно ожидать существенного роста интенсивности флуоресцентного излучения молекул красителя, помещенных в неорганическую матрицу, поскольку в этом случае исключается взаимное влияние молекул красителя.

Наличие усиления интенсивности излучения красителя при условии изоляции его молекул друг от друга, в том числе в пористой матрице, подтверждено экспериментально в работах [1,2]. В то же время при проведении экспериментов по фотолюминесценции с внедрением

органического красителя в пористый кремний необходимо учитывать возможность возбуждения излучения в самом материале матрицы. Поверхность свежеполученного пористого кремния является химически активной — она содержит в достаточно большом количестве связи типа Si—H и Si—OH, а также оборванные связи кремния. В результате молекулы красителя, адсорбированные на поверхности пор, могут вступать в химическое взаимодействие с пористым кремнием (явление хемосорбции). Изменение химического состояния молекул красителя должно приводить к изменениям в спектре фотолюминесценции. Указанное явление наблюдалось авторами работы [3]. Возможный перенос энергии от фотовозбужденных молекул красителя в кремниевую матрицу отмечался в работе [4].

Однако эффект влияния адсорбированных молекул красителя на свойства пористого кремния и возможное взаимодействие молекул красителя с поверхностью пор, приводящее к изменениям в спектрах фотолюминесценции красителя, в литературе практически не рассматривалось. Кроме того, под действием потока стимулирующего фотолюминесценцию излучения в порах могут происходить различные процессы, приводящие к десорбции молекул красителя или к стимуляции протекания химических реакций. Таким образом, вопросы стабильности молекул красителя при использовании композитов типа ПК-краситель могут играть важную роль при создании фотопреобразователей излучения и при разработке светоизлучающих приборов на их основе.

ПК получали методом электрохимического травления пластин монокристаллического материала — Si (100), легированного фосфором, с удельным сопротивлением $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$. Травление проводили в спиртовом растворе плавиковой кислоты при плотности тока 15 mA/cm^2 , время травления — 10 min. В результате получали материал с поперечным средним размером пор 100 nm. После этого образцы выдерживали в растворе (в этаноле) красителя в течение 20 min и затем высушивали на воздухе. Исследование структуры пористого слоя на растровом электронном микроскопе JEOL LV 6380 показало, что насыщение пор раствором красителя приводит к изменению рельефа поверхности и изменению размера пор. Поскольку молекулы красителя имеют размер меньше 1 nm, следовательно, возможно их внедрение в поры.

Состав поверхностного слоя ПК анализировали методом ИК-спектроскопии в режиме полного внутреннего отражения для контроля

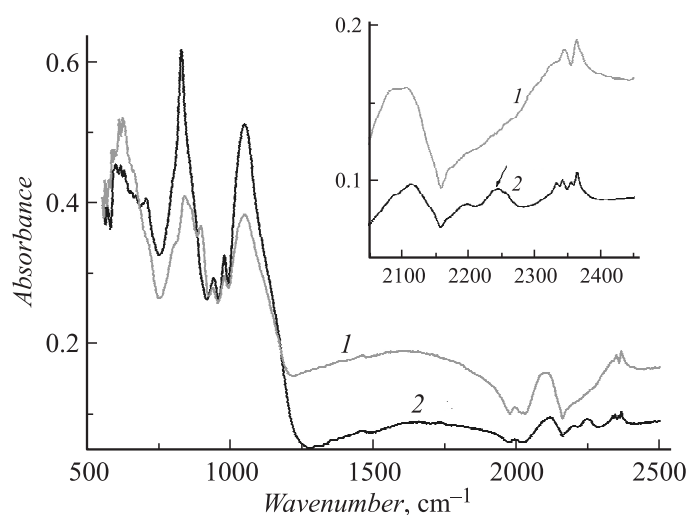


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — исходный пористый кремний, 2 — обработанный красителем. На вставке увеличенная область вблизи 2240 nm.

состояния кремния и красителя в приповерхностной области. Полученные спектры поглощения показаны на рис. 1. Спектр 1 соответствует исходному пористому кремнию. После обработки красителем (кривая 2) в спектре исчезла линия 892 cm^{-1} , соответствующая колебаниям Si-H, Si-H₂ различных конфигураций. При этом появились линии в области 702 и 2247 cm^{-1} , а линии 823 и 1045 cm^{-1} (связанные с колебаниями Si-O [5]) существенно возросли по интенсивности. Исследуемый краситель в области 2218 cm^{-1} спектра поглощения имеет характерный пик, соответствующий нитрильной группе данной молекулы. Появление линии 2240 cm^{-1} в спектре пористого кремния может свидетельствовать о влиянии красителя на поверхностные состояния и, вероятно, проникновении молекул в поры. Возможным объяснением модификации спектра поглощения является присоединение молекулы красителя через группу CN-, что может подтверждаться появлением линии 700 nm.

Исследование влияния адсорбированных в порах молекул органического красителя на фотолуминесценцию пористого кремния проводи-

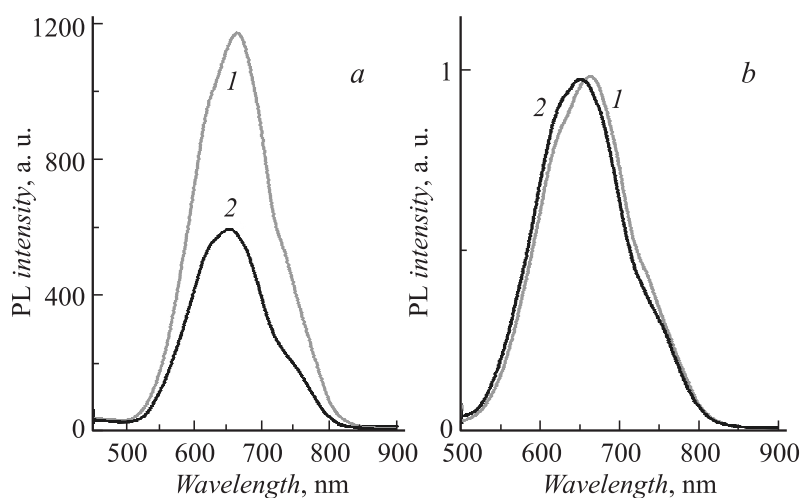


Рис. 2. Спектры люминесценции пористого кремния (а) и нормированные спектры (б) до (1) и после (2) обработки в спиртовом растворе LC 6500.

лось при комнатной температуре. Измерения проводились с помощью автоматизированного спектрального комплекса, собранного на основе монохроматора МДР-23 и ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Фотолюминесценция возбуждалась излучением ртутной лампы ДРК-120 на длине волны 365 нм.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов пористого кремния до (1) и после (2) обработки красителем. Спектр излучения (1) имеет сложную структуру, которую можно представить в виде двух линий с максимумами 625 и 663 нм. Обычно длинноволновую линию связывают с рекомбинацией на границе раздела кремния и слоем дефектного оксида. Следует отметить двукратное уменьшение интенсивности при наличии на поверхности молекул красителя. Кроме того, после адсорбции красителя изменяется соотношение интенсивностей в максимумах: интенсивность полосы в области 660 нм уменьшалась по сравнению с коротковолновой полосой. Данный факт указывает в пользу предположения о хемосорбции молекулы красителя и заполнении

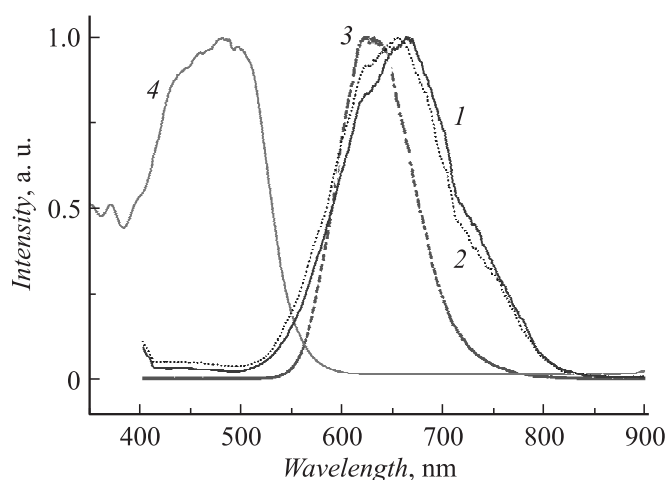


Рис. 3. Нормированные спектры: фотолюминесценция исходного пористого кремния *1*, с внедренными молекулами красителя *2* и фотолюминесценция и поглощение раствора красителя LC 6500 соответственно спектры *3* и *4*.

дефектных состояний типа $\text{Si}-\text{O}_x$ на поверхности пористого слоя, что ведет к подавлению длинноволнового края.

Сопоставление нормированных спектров поглощения и люминесценции молекул красителя (спектры *4* и *3*) и фотолюминесценции исходного пористого кремния (*1*), с внедренными молекулами красителя (*2*) показано на рис. 3. Относительное увеличение коротковолнового края линии люминесценции обработанного образца в области максимума излучения красителя (625 nm) может свидетельствовать о передаче возбуждения от кремния к молекуле красителя. Этому способствуют и положение спектра поглощения. Подтверждением может быть наблюдаемое тушение собственной люминесценции пористого кремния (рис. 2, *a*).

Результаты работы позволяют сделать вывод о взаимодействии молекул красителя с поверхностью пористого кремния. В результате этого меняется характер поверхностных состояний, происходит модификация водородсодержащих колебаний, вызванных прикреплением молекулы красителя к этим связям.

Список литературы

- [1] *Fakis M., Zacharatos F., Gianneta V., Persephonisa P., Giannetas V., Nassiopoulou A.G.* // *Materials Science and Engineering B*. 2009. V. 165. P. 252–255.
- [2] *Dwivedi V.K., Pradeesh K., Vijaya Prakash G.* // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 3468–3472.
- [3] *Kumar A.P., Lemmens P., Kumar S.Pal.* // *J. Fluoresc.* 2010. V. 20. N 1. P. 283–290.
- [4] *Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В.* // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2004. № 5. С. 29–31.
- [5] *Копылов А.А., Холодилов А.Н.* // *ФТП*. 1997. Т. 31. В. 5. С. 556–558.