

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНСАМБЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В РАМКАХ МОДЕЛИ ЭКСИТОННОЙ МИГРАЦИИ

*В. А. Демин<sup>a</sup>, Е. А. Константинова<sup>a,b\*</sup>, П. К. Кашкаров<sup>a,b</sup>*

*<sup>a</sup>Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

*<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 марта 2010 г.

Предложена количественная модель релаксационных процессов в ансамблях связанных нанокристаллов кремния, учитывающая перенос энергии между ними в процессе миграции экситонов. В рамках данной модели теоретически изучен процесс образования синглетного кислорода при фотовозбуждении кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния при различных внешних условиях. В ходе экспериментальных исследований обнаружен рост времени убывания интенсивности фотолюминесценции при ультрадисперсном измельчении свежеприготовленных пленок пористого кремния, несмотря на увеличение концентрации точечных дефектов. Зарегистрирована монотонная деградация фотосенсибилизационной активности ансамблей кремниевых нанокристаллов в процессе их фотостимулированного окисления. Указанные экспериментальные результаты находятся в полном согласии с выводами модели и объясняются ограничением путей миграции экситонов между нанокристаллами при уменьшении размера гранул порошков пористого кремния и ростом эффективности безызлучательной рекомбинации в процессе фотоиндуцированного окисления нанокристаллов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения нанокристаллического кремния в методах нетоксичной фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет свидетельствуют о перспективности применения нанокристаллов кремния (nc-Si) в области микро- и оптоэлектроники, экологии и биомедицины [1]. В частности, в 2002 г. было обнаружено, что при фотовозбуждении нанокристаллов в слоях пористого кремния (ПК), представляющего собой совокупность nc-Si, объединенных в пересекающиеся квантовые нити переменного сечения [2], происходит генерация химически активного синглетного кислорода [3], применяющегося при лечении онкологических заболеваний [4]. Отметим, что синглетный кислород ( $^1\text{O}_2$ , спин  $S = 0$ ) (см., например, [5]) является возбужденным состоянием молекулярного кислорода, который в основном состоянии триплетен ( $^3\text{O}_2$ ,  $S = 1$ ). Фотосенсибилизация молекул  $\text{O}_2$  на поверхности ПК представляет собой

один из возможных каналов безызлучательной рекомбинации экситонов, ограниченных в составляющих его наноструктурах. Поэтому для достижения максимальной эффективности генерации  $^1\text{O}_2$  в слоях ПК важно детальное изучение процессов передачи и рассеяния энергии фотовозбужденных nc-Si и определение характерных времен указанных процессов. Для решения указанной задачи в данной работе был выполнен анализ кинетических зависимостей уменьшения интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов ПК. Последние, как известно, хорошо описываются так называемой растянутой экспонентой [6]:

$$I_{PL} = I_{PL}^{(0)} \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right), \quad (1)$$

где  $\tau$  — среднее время жизни ФЛ,  $\beta$  — параметр неэкспоненциальности. Характерные значения  $\tau$  и  $\beta$  зависят от длины волны  $\lambda$ , температуры [7], интенсивности возбуждения и ряда других параметров [8]

\*E-mail: liza35@mail.ru

и составляют  $\tau = 5\text{--}50$  мкс и  $\beta = 0.5\text{--}0.7$ , для образцов ПК с пористостью  $P = 70\%$ . Отметим, что формула (1) описывает кинетику релаксации ФЛ не только ансамблей связанных nc-Si в слоях ПК [7, 9–11], но и других твердотельных наноструктур, например, близко расположенных (1–2 нм) nc-Si в матрице SiO<sub>2</sub> (nc-Si/SiO<sub>2</sub>) [12, 19–21], сверхрешеток CdSe–ZnSe [8], слоистых структур InGaN [13], нанопористых твердых растворов SiGe [14] и др.

Было предпринято множество попыток объяснения причины «растянутости» экспоненты релаксации ФЛ названных выше систем. Так, например, подобный характер спада люминесценции ряд исследователей [15–17] связывают с наличием неупорядоченности в данных объектах, вызванной, например, распределением содержащихся в образце нанокристаллов по форме, или вариациями их пространственного расположения. В результате, появляется разброс по энергиям и вероятностям рекомбинации электронно-дырочных пар, что, вероятно, и приводит к кинетике люминесценции типа (1). В ряде других работ [18–21] высказывается предположение, что основной причиной искажения моноэкспоненциального спада люминесценции является наличие переноса энергии между соседними нанокристаллами. Такой обмен энергией может осуществляться за счет миграции экситонов из нанокристаллов меньшего размера в более крупные вследствие меньшей ширины запрещенной зоны в последних. Таким образом, время жизни экситона зависит от темпа переноса, в результате чего кинетика убывания интенсивности ФЛ «растягивается». Это предположение подтверждается исследованиями временных характеристик ФЛ ансамблей nc-Si, разделенных достаточно толстыми (около 5 нм) пространственными барьерами SiO<sub>2</sub> [22]. При этом можно полагать, что нанокристаллы являются хорошо изолированными, в результате чего между ними не происходит обмен энергией, и среднее время жизни является постоянной величиной. Действительно, наблюдаемые в таких системах кинетики ФЛ оказываются моноэкспоненциальными с характерными временами от 0.2 до 0.8 мс [22].

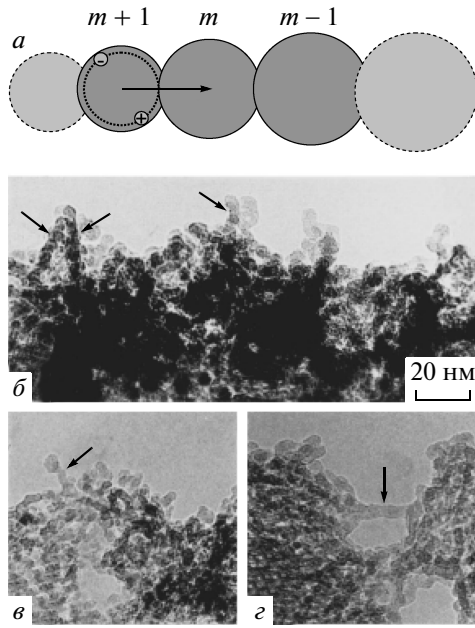
В то же время, относительно недавние теоретические исследования [23] предсказывают форму кинетики ФЛ типа растянутой экспоненты даже для одиночных (изолированных) нанокристаллов в случае преобладания темпа захвата на ловушки фотовозбужденных носителей заряда над темпом их рекомбинации. Отметим, что в указанной работе [23] высказывается предположение обязательного наличия центров безызлучательного захвата носителей заря-

да в каждом одиночном nc-Si. Однако это предположение не подтверждается экспериментально для люминесцирующих образцов ПК, поскольку, как показывают данные ЭПР-спектроскопии, количество дефектов в 1 см<sup>3</sup> (около 10<sup>17</sup>) намного меньше числа nc-Si в таком же объеме (около 10<sup>19</sup>–10<sup>20</sup>, а в случае фрактальной структуры ПК [24–28] — около 10<sup>21</sup>). Таким образом, преобладающее количество nc-Si не содержит центров захвата, и требуется альтернативное объяснение неэкспоненциальности кинетических кривых убывания интенсивности ФЛ. Учитывая изложенное выше, целью настоящей работы являлось проведение детального теоретического анализа кинетических зависимостей убывания ФЛ и интенсивности стационарной ФЛ ансамблей nc-Si с учетом процессов переноса энергии в них за счет миграции экситонов, а также сравнение полученных в рамках разработанной теории результатов с экспериментальными данными по люминесцентным и фотосенсибилизационным свойствам ПК.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 2.1. Кинетические уравнения релаксационных процессов в ансамблях nc-Si

Составим кинетические уравнения для ансамблей возбужденных нанокристаллов в образцах ПК, находящихся в вакууме. Для этого рассмотрим модельный фрагмент микроструктуры ПК — цепочку сферических nc-Si с изменяющимся в малых пределах диаметром (рис. 1а), которые образуют отдельную квантовую нить переменного сечения. Данное модельное представление находится в соответствии с изображениями реальной структуры микропористого кремния (МПК), слой которого составляют nc-Si размером не более 5 нм [29]. На рис. 1б–г представлены микрофотографии пленок МПК, полученного анодированием кремниевых подложек *p*-типа. На них отчетливо видны цепочки nc-Si, образующих кремниевые нити переменного сечения [30]. Соседние нанокристаллы в цепочке пронумеруем, начиная с нулевого — наибольшего по размеру, как  $0, \dots, m-1, m, m+1, \dots, M$ , где  $m = 0, 1, 2, \dots, M$ . В случае фрактальной модели структуры ПК [24–28]  $m$  имеет смысл порядкового номера, повторяющегося при уменьшении масштаба нанофрагмента (в данном случае, нанокристалла) с характерным размером  $d_m = d_0 k^{-m}$ , где  $k > 1$  — коэффициент линейного уменьшения масштаба, а  $d_0$  — диаметр наибольшего нанокристалла. Пусть далее  $N_m$  — число nc-Si с порядковым номером  $m$ , тогда



**Рис. 1.** Модель фрагмента одной из квантовых нитей переменного сечения, составляющих микроструктуру ПК (a), и фотографии слоев ПК, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии [30]. Стрелками указаны колоннообразные структуры

$N_m$  можно записать в виде  $N_m = N_{0m} + N_{1m} + N_{2m}$ , где  $N_{0m}$ ,  $N_{1m}$ ,  $N_{2m}$  — количество невозбужденных пс-Si и пс-Si, содержащих соответственно 1 и 2 экситона. Число пс-Si с более чем двумя экситонами пренебрежимо мало по сравнению с  $N_{2m}$  из-за быстрых процессов оже-рекомбинации, имеющих место, когда число экситонов в нанокристалле больше одного. Кроме того, обозначим через  $N'_m$  количество пс-Si с точечными дефектами (не менее одного на нанокристалл,  $N'_m$  — определенная часть общего числа пс-Si  $N_m$ ). Вообще, в дальнейшем все величины, помеченные штрихом, будут относиться к процессам, происходящим в пс-Si с дефектами. Тогда система кинетических уравнений, описывающих процессы релаксации энергии для  $N_{0m}$ ,  $N_{1m}$ ,  $N_{2m}$  по окончании оптического возбуждения, запишется в виде (точка сверху обозначает дифференцирование по времени  $t$ ):

$$\begin{aligned} \dot{N}_{1m} &= -\alpha_{rm}N_{1m} - \alpha'_m N'_{1m} - D_m N_{1m} N_{0m-1} - \\ & - D_m^* N_{1m} N_{1m-1} + D_{m+1} N_{1m+1} N_{0m} - \\ & - D_{m+1}^* N_{1m+1} N_{1m}, \\ \dot{N}_{0m} &= \alpha_{rm} N_{1m} + \alpha'_m N'_{1m} + D_m N_{1m} N_{0m-1} + \\ & + D_m^* N_{1m} N_{1m-1} - D_{m+1} N_{1m+1} N_{0m} + \alpha_A N_{2m}, \\ \dot{N}_{2m} &= -\alpha_{Am} N_{2m} + D_{m+1}^* N_{1m+1} N_{1m}. \end{aligned} \quad (2)$$

Смысл параметров, входящих в систему нелинейных дифференциальных уравнений (2), следующий:  $\alpha_{rm}$ ,  $\alpha'_m$  — скорости соответственно излучательной и безызлучательной рекомбинации. Последняя, очевидно, имеет место только в пс-Si с дефектами. Размерность коэффициентов  $\alpha$  равна  $\text{мкс}^{-1}$ . Величины  $D_m$  и  $D_m^*$  представляют собой коэффициенты миграции экситона из пс-Si с порядковым номером  $m$  в пс-Si с номером  $m-1$ , т.е. в направлении нанокристаллов большего размера (в сторону уменьшения ширины запрещенной зоны вследствие квантового размерного эффекта) (рис. 1a). При этом  $D_m^*$  описывает эффективность миграции экситона в нанокристалл, уже содержащий экситон до акта переноса. Размерность коэффициента  $D$  равна  $\text{см}^3 \cdot \text{мкс}^{-1}$ , поэтому  $D$  формально можно интерпретировать как произведение поступательной тепловой скорости экситона на величину сечения переноса. Наконец,  $\alpha_{Am}$  — скорость оже-рекомбинации ( $\text{мкс}^{-1}$ ). В сумме все три уравнения системы (2) дают нуль, поскольку

$$\frac{dN_{0m}}{dt} + \frac{dN_{1m}}{dt} + \frac{dN_{2m}}{dt} = \frac{dN_m}{dt} = 0.$$

Поясним отдельно физический смысл слагаемых типа  $D_m N_{1m} N_{0m-1}$ . Так, представленный член описывает миграцию экситонов из пс-Si с концентрацией  $N_{1m}$  (т.е. из пс-Si с номером  $m$  и содержащих по одному экситону) в пс-Si с концентрацией  $N_{0m-1}$  (средние невозбужденные пс-Si большего размера).

Заметим, что в третьем уравнении системы для пс-Si с концентрацией  $N_{2m}$  мы пренебрегли членами, ответственными за миграцию экситонов из данных нанокристаллов ( $-D_m N_{2m} N_{0m-1} - D_m^* N_{2m} N_{1m-1}$ ) и излучательную рекомбинацию ( $-\alpha_{rm} N_{2m}$ ), полагая, что оже-рекомбинация — значительно более быстрый процесс. Действительно,  $\alpha_{Am}$  по порядку величины для пс-Si составляет около  $10^{-8} - 10^{-9}$  с [31, 32], тогда как характерные времена миграции и излучательной рекомбинации находятся в микросекундном диапазоне, как следует из анализа экспериментальных кинетик релаксации ФЛ (см. ниже). Кроме того, в третьем уравнении системы (2) мы пренебрегли слагаемыми типа  $-\alpha'_m N'_{2m}$ , описывающими безызлучательную рекомбинацию на дефектах в пс-Si с двумя экситонами. Это допущение вполне оправдано, поскольку вероятность нахождения двух экситонов в одном пс-Si с дефектом крайне низка. Действительно, экситон в пс-Si с дефектом с высокой вероятностью аннигилирует безызлучательно еще до переноса другого экситона в данный пс-Si, поскольку время захвата носителей заряда на нейтральный дефект

( $10^{-9}$ – $10^{-11}$  с) для люминесцирующих в красной спектральной области нанокристаллов (с величиной запрещенной зоны  $1.3 \text{ эВ} < E_g < 2.2 \text{ эВ}$ ) чрезвычайно мало [32]. Если же рассматривать случай не люминесцирующих в указанном спектральном диапазоне нанокристаллов, для которых величина  $\alpha'$  сравнима со скоростью излучательной рекомбинации [32], то слагаемым  $\alpha'_m N'_{2m}$  можно пренебречь, равно как и членами, описывающими излучательную рекомбинацию и миграцию экситонов из данных пс-Si — вследствие их малости по сравнению со слагаемым  $\alpha_{Am} N_{2m}$  [32].

Рассмотрим отдельно кинетическое уравнение, описывающее безызлучательную рекомбинацию экситонов в пс-Si с дефектами:

$$\begin{aligned} \dot{N}'_{1m} = & -\alpha' N'_{1m} - \alpha_{rm} N'_{1m} - D_m N'_{1m} N_{0m-1} - \\ & - D_m^* N'_{1m} N_{1m-1} - D_{m+1}^* N_{1m+1} N'_{1m} + \\ & + D_{m+1} N_{1m+1} N'_{0m}. \end{aligned} \quad (3)$$

Заменяя  $N'_{0m}$  на  $(N'_m - N'_{1m})$  и группируя слагаемые, приходим к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \dot{N}'_{1m} = & -[\alpha'_m + \alpha_{rm} + D_m N_{0m-1} + D_m^* N_{1m-1} + \\ & + (D_{m+1}^* + D_{m+1}) N_{1m+1}] N'_{1m} + \\ & + D_{m+1} N_{1m+1} N'_m. \end{aligned} \quad (4)$$

Анализируя полученное уравнение по аналогии с тем, как это делалось выше для  $\dot{N}'_{2m}$ , приходим к выводу о возможности пренебрежения в квадратных скобках всеми слагаемыми по сравнению с  $\alpha'_m$ . В дальнейшем будет доказана правомерность данных предположений для люминесцирующих пс-Si.

С учетом сделанных упрощений выпишем кинетические уравнения для пс-Si, в которых происходят быстрые релаксационные процессы:

$$\begin{cases} \dot{N}'_{1m} = -\alpha'_m N'_{1m} + D_{m+1} N_{1m+1} N'_m, \\ \dot{N}'_{2m} = -\alpha_{Am} N_{2m} + D_{m+1}^* N_{1m+1} N_{1m}. \end{cases} \quad (5)$$

Проанализируем подробно, что происходит в таких пс-Si сразу после снятия оптического возбуждения. Если начальные значения концентраций  $N'_{1m}$  и  $N_{2m}$  были достаточно велики, то они быстро уменьшаются за время  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  с за счет безызлучательной и оже-рекомбинаций [32]. Начиная с момента, когда темпы рекомбинации сравниваются со скоростью пополнения рассматриваемых нанокристаллов за счет миграции экситонов из пс-Si с большими порядковыми номерами, наблюдаемые процессы проявляют себя в определенном смысле как системы с отрицательной обратной связью. Так, если в некоторый момент имеет место неравенство

$\alpha'_m N'_{1m} > D_{m+1} N_{1m+1} N'_m$ , то происходит уменьшение концентрации  $N'_{1m}$  ( $\dot{N}'_{1m} < 0$ ). В результате, уменьшается по абсолютной величине пропорциональная  $N'_{1m}$  скорость убыли экситонов  $\alpha'_m N'_{1m}$ , в то время как величина  $D_{m+1} N_{1m+1} N'_m$  остается постоянной, так как не зависит от  $N'_{1m}$ . В итоге, скорости убыли и пополнения пс-Si экситонами сравниваются и вновь имеет место равенство  $\dot{N}'_{1m} = 0$ . Аналогично, если  $\dot{N}'_{1m} > 0$ , то скорость  $\alpha'_m N'_{1m}$  нарастает по абсолютной величине и вновь сравнивается с темпом пополнения экситонами рассматриваемого ансамбля пс-Si за счет миграции из соседних нанокристаллов. То же самое имеет место для числа пс-Si с двумя экситонами  $N_{2m}$ .

Итак, ввиду существенного различия скоростей быстрых процессов рекомбинации и медленных процессов миграции в любой момент времени, начиная примерно с  $10^{-6}$  с после снятия оптического возбуждения, имеют место приближенные равенства

$$\begin{cases} \dot{N}'_{1m} \approx 0, \\ \dot{N}'_{2m} \approx 0. \end{cases} \quad (6)$$

Первое уравнение системы (6) позволяет выразить нам  $N'_{1m}$  для подстановки в первое уравнение системы (2), а второе уравнение системы (6) показывает, что  $N_{2m} \ll N_{1m}$ . Действительно,

$$N_{2m} = \left( \frac{D_{m+1}^* N_{1m+1}}{\alpha_{Am}} \right) N_{1m} \ll N_{1m}. \quad (7)$$

На основании неравенства (7) пренебрегаем величиной  $N_{2m}$  по сравнению с  $N_{1m}$  в выражении для числа невозбужденных пс-Si:

$$N_{0m} = N_m - N_{1m} - N_{2m}.$$

В результате данного упрощения, указанной выше подстановки  $N'_{1m}$  и перегруппировки членов, приводим первое уравнение системы (2) к виду

$$\begin{aligned} \dot{N}'_{1m} = & -\alpha_{rm} N_{1m} - D_m N_{1m} N_{m-1} + \\ & + (D_m - D_m^*) N_{1m} N_{1m-1} - \\ & - (D_{m+1} + D_{m+1}^*) N_{1m+1} N_{1m} + \\ & + D_{m+1} N_{1m+1} (N_m - N'_{1m}). \end{aligned} \quad (8)$$

Несмотря на существенное упрощение системы (2), непосредственное решение уравнений (8) довольно затруднительно даже с использованием численных методов.

Во-первых, полное число уравнений может быть весьма большим, так как  $m$  меняется от нуля до  $M$ . Во фрактальной модели значение параметра  $M$  легко оценить, поскольку он представляет собой порядок наименьшего по размеру пс-Si с диаметром  $d_M = d_0 k^{-M}$ . Полагая для оценки  $d_M$  равным

0.6 нм, т. е. приблизительно удвоенной длине связи Si-Si [26],  $d_0 = 5$  нм, (см. рис. 1б-з), получаем

$$M = \frac{\ln(d_0/d_M)}{\ln k} \approx \frac{2.1}{\ln k}.$$

Таким образом, величина  $M$  зависит от коэффициента линейного уменьшения масштаба  $k$ , который в случае почти одинаковых по размеру кристаллитов может совсем незначительно превышать единицу, в результате чего значение  $M$  может быть сколь угодно большим. Например, при  $k = 1.02$  имеем  $M = 107$ .

Во-вторых, неизвестен характер зависимости скорости рекомбинации  $\alpha$ , а тем более коэффициента миграции  $D$  от значения порядкового номера  $m$ . Таким образом, для решения системы уравнений (8) необходимо знать зависимость указанных параметров от размеров nc-Si во всем диапазоне их изменения (в рассматриваемом случае, от 0.6 до 5 нм).

В то же время, уравнения (8) значительно упрощаются, если принять допущение «локальной квазиидентичности» nc-Si, т. е. близких формы и размеров соседних nc-Si с номерами  $m-1$ ,  $m$ ,  $m+1$  и нескольких более дальних соседей. Чем больше число почти одинаковых nc-Si в цепочке, тем точнее сделанное предположение. В модели фрактальной структуры ПК это допущение означает близость  $k$  к единице. Тогда число соседей у каждого nc-Si составляет  $n = k^{D_F}$ , где  $D_F$  — фрактальная размерность nc-Si, значение которой находится в диапазоне от 2.2 до 2.6 [26]. Принимая значения  $D_F = 2.4$  и  $k = 1.02$ , получаем  $n \approx 1.05$ . Структура, описываемая такими значениями параметров  $n$  и  $k$ , представляет собой длинные нити практически одинаковых nc-Si (соседние различаются по размеру приблизительно на 2%), пересекающиеся с другими нитями примерно через каждые двадцать nc-Si. Как следует из рис. 1б-з, данная структурная модель близка к действительности.

Предположение локальной квазиидентичности nc-Si позволяет опустить все порядковые индексы в уравнении (8), полагая

$$\begin{aligned} N_{m-1} &\approx N_m \approx N_{m+1} \equiv N, \\ N_{1m-1} &\approx N_{1m} \approx N_{1m+1} \equiv N_1, \\ D_{m-1} &\approx D_m \approx D_{m+1} \equiv D, \\ \alpha_{rm-1} &\approx \alpha_{rm} \approx \alpha_{rm+1} \equiv \alpha_r \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (9)$$

В результате уравнение (8) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -\alpha_r N_1 - D N_1 N + (D - D^*) N_1^2 - \\ &- (D + D^*) N_1^2 + D N_1 (N - N'), \end{aligned} \quad (10)$$

и окончательно получаем кинетическое уравнение релаксации оптического возбуждения в ансамблях nc-Si с учетом процессов экситонного переноса в них:

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -\alpha N_1 - 2D^* N_1^2, \\ \alpha &\equiv \alpha_r + D N', \end{aligned} \quad (11)$$

где введено обозначение для суммы  $\alpha_r + D N'$ .

Подчеркнем, что слагаемое  $-2D^* N_1^2$  в уравнении (11), обуславливающее неэкспоненциальность убывания интенсивности ФЛ, зависит только от коэффициента миграции, описывающего перенос экситона в уже возбужденный соседний нанокристалл (т. е. содержащий экситон до акта переноса). Таким образом, именно процессы сверхбыстрой оже-рекомбинации определяют неэкспоненциальный характер обшей релаксации ансамблей связанных nc-Si.

Отметим, что значения коэффициентов  $D$  и  $D^*$  должны быть близки. Их небольшое различие может быть обусловлено дополнительным взаимодействием экситонов, находящихся в соседних nc-Si (в случае  $D^*$ ). В дипольном приближении  $D = D^*$ , поскольку след симметричного тензора диполь-дипольного взаимодействия равен нулю [33], и, следовательно, энергия данного взаимодействия также оказывается равной нулю при усреднении по сферически-симметричному распределению заряда экситона. Некоторое различие коэффициентов  $D$  и  $D^*$  может быть связано с наличием квадрупольного (и высших моментов) взаимодействия экситонов или же обменным взаимодействием в случае существенного перекрытия их волновых функций.

Полученное обыкновенное дифференциальное уравнение (11) является уравнением Бернулли с постоянными коэффициентами и показателем старшей степени неизвестной функции  $\gamma = 2$  [34]. Оно решается аналитически подстановкой  $y = N_1^{1-\gamma} = 1/N_1$ . С учетом начального условия  $N_1(t=0) = N_1^{(0)}$  решение уравнения (11) имеет вид

$$N_1(t) = \frac{\alpha N_1^{(0)}}{\alpha \exp(\alpha t) + 2D^* N_1^{(0)} (\exp(\alpha t) - 1)}. \quad (12)$$

Очевидно, произведение  $\alpha_r N_1(t)$  описывает кинетику уменьшения интенсивности ФЛ ансамбля nc-Si рассматриваемого размера. Отметим некоторые преимущества формулы (12) перед растянутой экспонентой (1). Отсутствие миграции ( $D = D^* = 0$ ) приводит к обычному моноэкспоненциальному характеру убывания с излучательным временем жизни ФЛ в согласии с экспериментальными кинетиками nc-Si,

разделенных толстым оксидным слоем SiO<sub>2</sub> [22]. Форма нормированной кинетики ( $\alpha_r N_1(t)/N_1^{(0)}$ ) зависит от уровня возбуждения  $N_1^{(0)}$ , что неоднократно отмечалось многими исследователями (см., например, [15]). При  $t \rightarrow \infty$  кривая  $N_1(t)$  имеет моноэкспоненциальный характер убывания в полном согласии с экспериментом (см. ниже). Концентрация дефектов  $N'$  дает ощутимый вклад (в произведении с  $D$  — формула (11)) в скорость релаксации оптического возбуждения  $\alpha$  в отличие от случая отсутствия миграции. Если бы перемещение экситонов по сети пс-Si не наблюдалось ( $D = D^* = 0$ ), то нормированная кинетика убывания интенсивности ФЛ не зависела бы от концентрации дефектов, что противоречит эксперименту (см. ниже). Таким образом, перенос энергии за счет миграции экситонов действительно имеет место в ансамблях связанных пс-Si.

Отметим, что если в уравнении (4) не пренебрегать членами  $\alpha_{rm}$  и  $D_m N_{m-1}$  по сравнению с  $\alpha'_m$ , то можно получить более точное выражение для  $\alpha \equiv \alpha_{acc}$ :

$$\alpha_{acc} = \alpha_r + \frac{\alpha'}{\alpha' + \alpha_r + DN} DN'. \quad (13)$$

Однако, как показал численный анализ в программной среде Mathcad 2001, коэффициент перед  $DN'$  в формуле (13) отличается от единицы лишь на доли процента для люминесцирующих нанокристаллов кремния.

Экспериментальные кривые релаксации ФЛ образцов МПК могут быть аппроксимированы аналитической зависимостью (12) с использованием в качестве подгоночных параметров величин  $\alpha$  и  $\zeta = 2D^*N_1^{(0)}$ . Результаты данного процесса будут представлены в экспериментальной части настоящей работы. Интересно получить значение самого коэффициента диффузии  $D^*$ , исходя из известной величины параметра аппроксимации  $\zeta$ . Для этого нужно определить начальный уровень возбуждения  $N_1^{(0)}$ . Как будет показано в следующем разделе, та-

кой расчет может быть выполнен в рамках предложенной модели.

### 2.2. Фотолюминесценция пористого кремния в условиях стационарного фотовозбуждения

Запишем первое и третье уравнения системы (2) в стационарном случае ( $d/dt = 0$ ) при наличии оптического возбуждения в системе  $g_m$  [мкс<sup>-1</sup>] =  $\sigma_m I_{ex}$  (где  $\sigma_m$  — сечение поглощения излучения нанокристаллами с порядковым номером  $m$ , т. е. определенного размера (см. разд. 2.1)),  $I_{ex}$  — интенсивность излучения:

$$\begin{cases} \dot{N}_{1m} = g_m N_{0m} - \alpha_{rm} N_{1m} - \alpha'_m N'_{1m} - \\ \quad - D_m N_{1m} N_{0m-1} - D_m^* N_{1m} N_{1m+1} + \\ \quad + D_{m+1} N_{1m+1} N_{0m} - D_{m+1}^* N_{1m+1} N_{1m} = 0, \\ \dot{N}_{2m} = g_m N_{1m} + D_{m+1}^* N_{1m+1} N_{1m} - \\ \quad - \alpha_{Am} N_{2m} = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Заметим, что из анализа последнего уравнения системы (14) сразу следует неравенство  $N_{2m} \ll \ll N_{1m}$ , откуда следует также, что  $N'_{2m} \ll N'_{1m}$ . Действительно, в стационарном случае очевидно равенство

$$\frac{N'_{2m}}{N_{2m}} = \frac{N'_{1m}}{N_{1m}} = \frac{N'_m}{N_m}.$$

Оно отражает тот факт, что указанные отношения одинаково определяются долей пс-Si с дефектами от полного числа пс-Si.

На основе выписанных неравенств можно пренебречь величинами  $N_{2m}$  и  $N'_{2m}$  в следующих выражениях:

$$N_{0m} = N_m - N_{1m} - N_{2m} \quad \text{и} \quad N'_{0m} = N'_m - N'_{1m} - N'_{2m}.$$

Подставляя последнее из них в уравнение для пс-Si с дефектами, аналогичное первому уравнению системы (14), только с заменой  $N_{0m}$  и  $N_{1m}$  на  $N'_{0m}$  и  $N'_{1m}$ , получаем

$$N'_{1m} = \frac{(g_m + D_{m+1} N_{1m+1}) N'_m}{g_m + \alpha_{rm} + \alpha'_m + D_m N_{m-1} - (D_m - D_m^*) N_{1m-1} + (D_{m+1} + D_{m+1}^*) N_{1m+1}}. \quad (15)$$

В последнем выражении по причинам, указанным в предыдущем разделе, пренебрежем всеми величинами в знаменателе по сравнению с  $\alpha'_m$  и подставим его в первое уравнение системы (14). Тогда, группируя слагаемые и с учетом сделанного выше замечания насчет малости  $N_{2m}$  первое уравнение системы (14) приводится к виду

$$\begin{aligned} 0 = & g_m(N_m - N'_m) - N_{1m}(g_m + \alpha_{rm} + D_m N_{m-1}) + \\ & + (D_m - D_m^*) N_{1m-1} N_{1m} + \\ & + D_{m+1} N_{1m+1} (N_m - N'_m) - (D_{m+1} + \\ & + D_{m+1}^*) N_{1m+1} N_{1m}. \end{aligned} \quad (16)$$

Это общий вид уравнения для количества фотовозбужденных  $nc$ -Si  $m$ -го порядка во фрактальной цепи в стационарном случае. Оно может быть решено методом последовательных итераций, начиная с  $m = 0$ . Однако этот процесс сопряжен с определенными трудностями, описанными в предыдущем разделе. В то же время уравнение (16) может быть решено в приближении локальной квазиидентичности  $nc$ -Si, выражающейся соотношениями (9). В результате получим следующее квадратное уравнение относительно  $N_1$ , в котором опущены порядковые индексы:

$$2D^*N_1^2 + \alpha_{ex}N_1 - g(N - N') = 0, \quad (17)$$

$$\alpha_{ex} \equiv g + \alpha = g + \alpha_r + DN',$$

где, аналогично уравнению (11), введено обозначение для  $g + \alpha_r + DN'$ . Неотрицательное решение (17) имеет вид

$$N_1^{(0)} = \sqrt{\left(\frac{\alpha_{ex}}{2D^*}\right)^2 + \frac{g(N - N')}{2D^*}} - \frac{\alpha_{ex}}{2D^*}. \quad (18)$$

Отметим, что более точное (на доли процента) решение получается, если не пренебрегать, по крайней мере, величиной  $g_m + \alpha_{rm} + D_m N_{m-1}$  по сравнению с  $\alpha'_m$  в формуле (15). В этом случае величина  $N'$  в выражении (18) везде заменяется на произведение

$$\varepsilon' N' \equiv \frac{\alpha'}{g + \alpha' + \alpha_r + DN} N',$$

в котором поправочный коэффициент  $\varepsilon'$  незначительно меньше единицы для относительно малых уровней оптического возбуждения по сравнению с существенным значением скорости безызлучательной рекомбинации на дефекте  $\alpha'$  для люминесцирующих  $nc$ -Si.

В предельном случае  $D^* = 0$  выражение (18) приводится к виду

$$N_1^{(0)} \Big|_{D^*=0} = \frac{g(N - N')}{g + \alpha_r}, \quad (19)$$

т. е. совпадает с решением системы (14) в случае отсутствия слагаемых, описывающих миграцию. Отметим, что, согласно выражению (19), интенсивность стационарной ФЛ ( $I_{PL} \propto N_1^{(0)}$ ) ансамблей  $nc$ -Si слабо зависит от концентрации дефектов в них, поскольку, как отмечалось во Введении, доля  $nc$ -Si с дефектами  $N'/N$  от общего числа  $nc$ -Si составляет малую величину, равную  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ . Однако амплитуда спектров ФЛ, согласно экспериментальным данным, значительно уменьшается при фотостимулированном окислении образцов ПК (см. ниже), в

то время как концентрация дефектов увеличивается лишь в 1.5–2 раза (см. ниже). Следовательно, как и в случае кинетических кривых убывания интенсивности ФЛ (разд. 2.1), перемещение экситонов по сети связанных  $nc$ -Si также существенно влияет на интенсивность стационарной ФЛ.

Для того чтобы выразить коэффициент диффузии  $D^*$  через параметры  $\alpha_{ex}$  и  $\zeta$ , умножим обе части выражения (18) на  $2D^*$ :

$$\zeta \equiv 2D^*N_1^{(0)} = \sqrt{\left(\frac{\alpha_{ex}}{2}\right)^2 + 2D^*g(N - N')} - \frac{\alpha_{ex}}{2}, \quad (20)$$

отсюда

$$D^* = \frac{\zeta(\alpha_{ex} + \zeta)}{2g(N - N')} \approx \frac{\zeta(\alpha_{ex} + \zeta)}{2gN}, \quad (21)$$

где в последнем равенстве мы пренебрегли величиной  $N'$  по сравнению с  $N$  (см. выше).

Таким образом, коэффициент миграции экситонов, усредненный по всему ансамблю  $nc$ -Si данного размера, можно вычислить по формуле (21), используя параметры аппроксимации кинетических зависимостей убывания интенсивности ФЛ  $\alpha$  и  $\zeta$ , а также определив уровень фотовозбуждения  $g$  и концентрацию  $nc$ -Si в рассматриваемом ансамбле. Последнее представляет наибольшую трудность, однако может быть реализовано в рамках фрактальной модели ПК. Действительно, количество  $nc$ -Si определенного размера (в данном случае около 3 нм, что соответствует энергии запрещенной зоны, равной 1.6 эВ [32]) несложно оценить, исходя из выражения для количества  $nc$ -Si порядка  $m$ :  $N_m = N_0 k^{D_F m}$ , где  $N_0$  — число  $nc$ -Si нулевого порядка,  $k = 1.02$  — коэффициент линейного уменьшения масштаба (в соответствии с приближением локальной квазиидентичности (см. разд. 2.1)),  $D_F = 2.4$  — фрактальная размерность слоев ПК,  $m$  меняется от нуля до  $M = 107$  (см. разд. 2.1). Полное число  $nc$ -Si всех порядков

$$N_{tot} = \sum_{m=0}^M N_m = \frac{k^{MD_F} - 1}{k^{D_F} - 1} N_0 \approx 3300N_0.$$

Принимая значение  $N_{tot}$  равным  $10^{21}$  см $^{-3}$ , можно получить величину  $N_0$ . Порядок, соответствующий диаметру  $nc$ -Si  $d_m = 3$  нм, дается выражением

$$m = \frac{\ln(d_0/d_m)}{\ln k} = \frac{\ln(5/3)}{\ln 1.02} \approx 26,$$

откуда получаем

$$N_{26} = \frac{N_{tot}}{3300} 1.02^{2.4 \cdot 26} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Аналогично, зная полное количество пс-Si с дефектами (около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) или молекул кислорода (при  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ бар}$   $n = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и учитывая, что их удельное число на один нанокристалл пропорционально площади его поверхности, можно оценить количество дефектов (примерно  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) или молекул  $\text{O}_2$  (около  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), приходящееся на исследуемый ансамбль пс-Si определенного размера (с порядковым номером  $m = 26$ ).

При интенсивности излучения азотного лазера  $300 \text{ мВт/см}^2$  и энергии кванта  $3.7 \text{ эВ}$  (см. п. II) на образец падает  $I_{ex} = 5 \cdot 10^{17} \text{ фотонов/см}^2 \cdot \text{с}$ . Принимая сечение поглощения  $\sigma$  образца ПК равным  $10^{-14} \text{ см}^2$  [35], получаем величину скорости оптического фотовозбуждения  $g = I_{ex}\sigma \approx 0.005 \text{ мкс}^{-1}$ . Далее, учитывая, что  $\alpha \approx 0.008 \text{ мкс}^{-1}$ , находим  $\alpha_{ex} = g + \alpha \approx 0.013 \text{ мкс}^{-1}$ . Характерное значение величины  $\alpha$  взято из результатов аппроксимации кинетических зависимостей для низкодисперсных порошков ПК с пористостью  $P = 70\%$  (см. ниже таблицу). Параметр аппроксимации  $\zeta = 0.038 \text{ мкс}^{-1}$  (таблица). Подставляя найденные величины параметров в выражение (21), получаем окончательно следующее значение коэффициента миграции для низкодисперсных образцов ПК ( $P = 70\%$ ):  $D^* = 3.9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Используя формулу (18) и определенные выше значения всех необходимых параметров, можно построить теоретические зависимости количества  $N_1^{(0)}$  возбужденных пс-Si, например, от уровня оптического возбуждения или концентрации дефектов (нанокристаллов с дефектами) (рис. 2). Видно, что в случае присутствия центров безызлучательной рекомбинации во всех пс-Si происходит полное гашение ФЛ ( $I_{PL} = \alpha_r N_1^{(0)}$ ) всего ансамбля (рис. 2а) в согласии с выводами работы [32]. Зависимости интенсивности ФЛ образца в вакууме от уровня оптического возбуждения (рис. 2б) находятся в качественном соответствии с экспериментальными кривыми (см., например, [36]).

Отметим, что на основе разработанной теории можно оценивать излучательные времена жизни ФЛ исследуемого ансамбля пс-Si. Действительно, из анализа экспериментальных кинетик непосредственно получаем значение аппроксимирующего параметра  $\alpha$ , который, согласно формуле (11), выражается через скорость излучательной рекомбинации  $\alpha_r$ :  $\alpha \equiv \alpha_r + DN'$ . Для свежеприготовленных пленок МПК концентрация точечных дефектов незначительна, так что  $DN' \ll \alpha_r$ , поэтому для оценки можно полагать, что  $\alpha \approx \alpha_r$ .

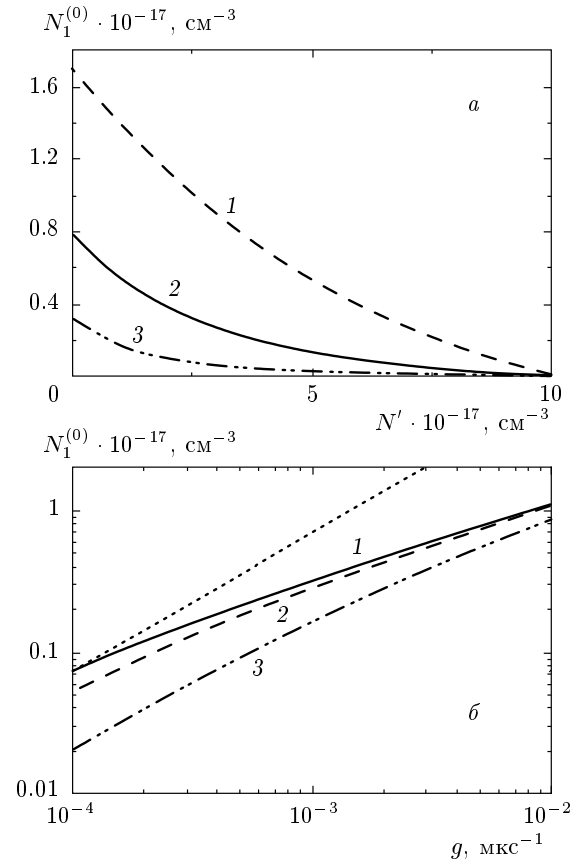


Рис. 2. Теоретические зависимости интенсивности стационарной ФЛ ПК в вакууме ( $I_{PL} \propto N_1^{(0)}$ ) от концентрации пс-Si с дефектами  $N'$  при  $g = 0.025$  (1),  $0.005$  (2),  $0.001$  (3)  $\text{ мкс}^{-1}$  — а и от величины  $g$  при  $N' = 10^{15}$  (1),  $2 \cdot 10^{16}$  (2),  $10^{17}$  (3)  $\text{ см}^{-3}$  — б. Полное количество пс-Si в ансамбле составляет  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Пунктиром для наглядности изображена линейная зависимость

### 2.3. Теоретический анализ эффективности генерации синглетного кислорода

Рассмотрим ансамбль пс-Si определенного размера, находящихся в условиях стационарного фотовозбуждения в кислородосодержащей среде. При этом будем по-прежнему считать выполненным приближение локальной квазиидентичности пс-Si (разд. 2.1). Тогда условие динамического равновесия числа молекул  $\text{O}_2$  в синглетном ( $n_{SO}$ ) и триплетном ( $n_{TO}$ ) состояниях записывается в виде

$$\begin{cases} \dot{n}_{SO} = \alpha_{ET} N_1 \frac{n_{TO}}{N} - \alpha_{SO} n_{SO} = 0, \\ n_{SO} + n_{TO} = n, \end{cases} \quad (22)$$

где  $\alpha_{ET}$  — вероятность передачи энергии в единицу времени от возбужденного нанокристалла Si одной



молекуле кислорода, адсорбированной на его поверхности. Первое слагаемое учитывает, что эффективность взаимодействия пропорциональна количеству молекул  $^3\text{O}_2$ , приходящихся на один пс-Si ( $n_{TO}/N$ ). Величина  $\alpha_{SO}^{-1}$  представляет собой время жизни молекулы кислорода в синглетном состоянии в порах ПК, которое составляет около 500 мкс [38];  $n$  — концентрация молекул  $\text{O}_2$ . В настоящем разделе число  $N_1$  возбужденных пс-Si будем писать для простоты без верхнего индекса «(0)», означающего, что рассматривается стационарный случай.

Из системы (22) легко выразить стационарную концентрацию молекул  $^3\text{O}_2$ :

$$n_{TO} = \frac{\alpha_{SO} N n}{\alpha_{SO} N + \alpha_{ET} N_1}. \quad (23)$$

В кислородосодержащей среде в левую часть уравнения (17) добавится слагаемое  $\alpha_{ET} N_1 n_{TO}/N$ , которое ответственно за передачу энергии аннигилирующих экситонов молекулам триплетного кислорода на поверхности пс-Si. После подстановки вместо  $n_{TO}$  выражения (23) и преобразований уравнение (17) приводится к виду

$$2D^* \alpha_{ET} N_1^3 + (\alpha_{ET} \alpha_{ex} + 2D^* \alpha_{SO} N) N_1^2 + (\alpha_{ET} \alpha_{SO} n + \alpha_{ex} \alpha_{SO} N - \alpha_{ET} g (N - N')) N_1 - \alpha_{SO} g (N - N') N = 0. \quad (24)$$

Это кубическое уравнение относительно  $N_1$ , которое может быть решено численными методами. В настоящей работе вычисления проводились в программной среде Mathcad 2001. Тогда, используя выражение (23) и решение уравнения (24), для концентрации фотосенсибилизированного  $^1\text{O}_2$  можно записать

$$n_{SO} = n - n_{TO} = \frac{\alpha_{ET} N_1 n}{\alpha_{SO} N + \alpha_{ET} N_1}. \quad (25)$$

На рис. 3 представлена рассчитанная зависимость доли синглетного кислорода от темпа фотовозбуждения пс-Si при различных концентрациях молекулярного кислорода. Отметим, что здесь и далее при численном моделировании, если не оговорено специально, использовались по умолчанию следующие значения параметров (см. разд. 2.1):  $D \approx D^* = 3.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N' = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\alpha_r^{-1} = 125 \text{ мкс}$ ,  $\alpha_{ET}^{-1} = 40 \text{ мкс}$  [36],  $\alpha_{SO}^{-1} = 500 \text{ мкс}$  [36]. Форма кривых на рис. 3 имеет существенное сходство с экспериментальной зависимостью концентрации молекул  $^1\text{O}_2$  от интенсивности фотовозбуждения, полученной нами методом ЭПР в работе [37].

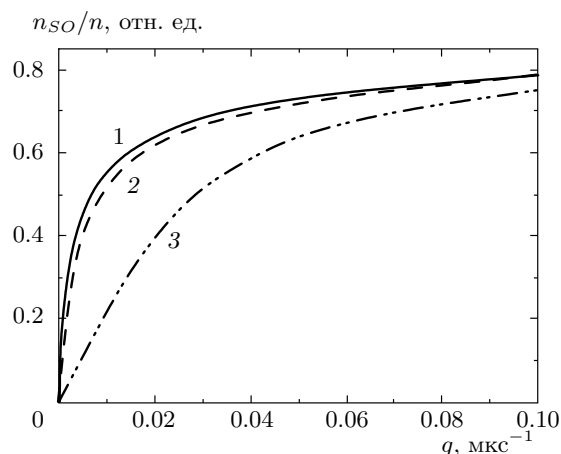
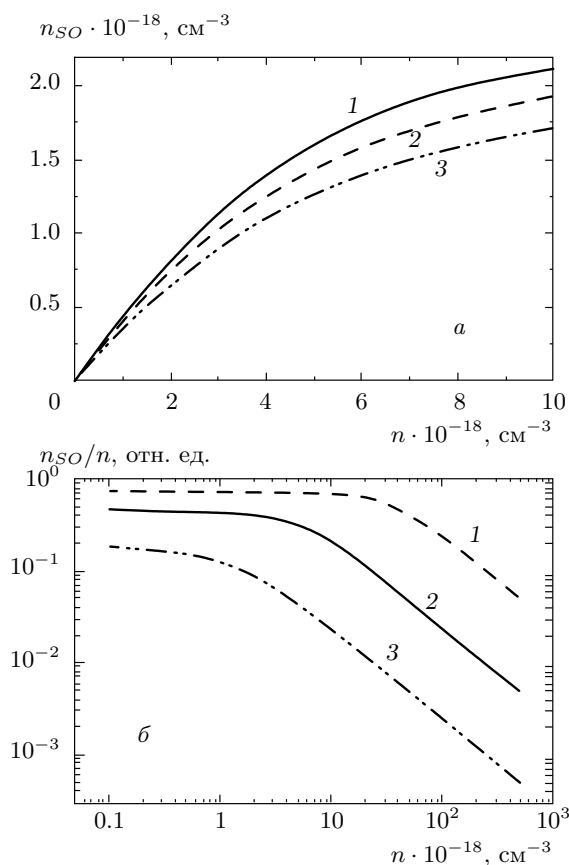


Рис. 3. Теоретическая зависимость доли фотосенсибилизированного  $^1\text{O}_2$  в слоях ПК от уровня фотовозбуждения при концентрациях молекул  $\text{O}_2$   $n = 2 \cdot 10^{17}$  (1),  $2 \cdot 10^{18}$  (2),  $2 \cdot 10^{19}$  (3)  $\text{см}^{-3}$

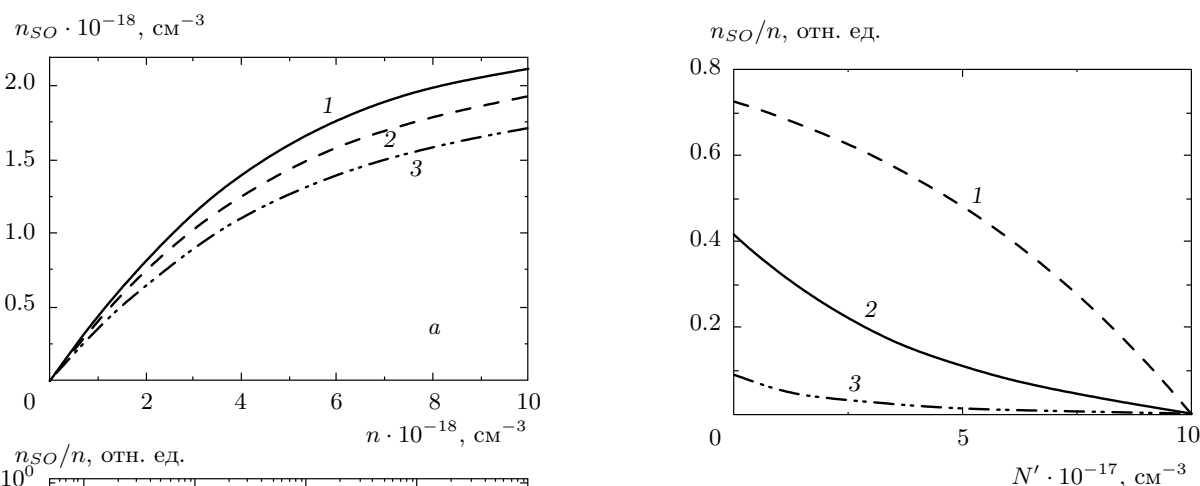
С ростом парциального давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  концентрация образующегося  $^1\text{O}_2$  увеличивается (рис. 4а), однако доля молекул  $\text{O}_2$  в синглетном состоянии от общего их числа уменьшается (рис. 3, 4б), начиная с некоторого значения  $p_{\text{O}_2}$ . Действительно, до тех пор пока количество молекул  $\text{O}_2$ , приходящихся на один нанокристалл Si из рассматриваемого ансамбля, меньше некоторого числа, доля  $^1\text{O}_2$ , определяемая только соотношением характерных времен возбуждения, релаксации и передачи энергии, остается постоянной с ростом давления. Когда же удельное число молекул  $\text{O}_2$  достигает некоторого порогового значения (больше единицы) на один пс-Si, то последний уже не способен с той же эффективностью возбуждать все адсорбированные на его поверхности молекулы кислорода. В результате, доля  $^1\text{O}_2$  уменьшается с дальнейшим ростом концентрации молекулярного кислорода (рис. 4б).

Различие представленных на рис. 4а зависимостей с полученной экспериментально методом ЭПР-диагностики кривой в работе [37] может быть обусловлено интегральностью метода ЭПР: измеряется сигнал поглощения микроволновой мощности всеми спиновыми центрами ( $P_b$ -центрами [38]) в образце, в то время как при малых концентрациях кислорода многие из них не взаимодействуют с молекулами  $\text{O}_2$ , являясь, таким образом, нечувствительными к вариации  $^1\text{O}_2$ . Итак, метод ЭПР-диагностики генерации синглетного кислорода оказывается неприменимым в случае низких концентраций молекул  $\text{O}_2$ .



**Рис. 4.** Теоретические зависимости, иллюстрирующие влияние концентрации молекулярного кислорода на эффективность генерации  $^1\text{O}_2$  в слоях ПК при концентрациях дефектов  $N' = 10^{16}$  (1),  $5 \cdot 10^{16}$  (2),  $10^{17}$  (3)  $\text{cm}^{-3}$  — а и при  $g = 5 \cdot 10^{-2}$  (1),  $5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $5 \cdot 10^{-4}$  (3)  $\text{mks}^{-1}$  — б

Наличие дефекта в люминесцирующем ps-Si, как отмечалось выше, полностью подавляет его люминесценцию за счет быстрого ( $10^{-9}$ – $10^{-11}$  с) безызлучательного захвата неравновесных носителей заряда. Следовательно, данный нанокристалл не способен возбудить молекулу кислорода на его поверхности, так как время передачи энергии составляет десятки микросекунд [38]. Данный вывод отражается в уменьшении доли фотосенсибилизированного  $^1\text{O}_2$  при увеличении количества ps-Si, содержащих дефекты (рис. 5). Заметим, что при концентрации  $N'$ , равной количеству ps-Si в изучаемом ансамбле ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), эффективность генерации  $^1\text{O}_2$  сводится к нулю (рис. 5). Как мы увидим в следующем разделе, рассчитанные зависимости имеют экспериментальное подтверждение.



**Рис. 5.** Теоретическая зависимость доли фотосенсибилизированного  $^1\text{O}_2$  в слоях ПК от концентрации ps-Si с дефектами при  $g = 5 \cdot 10^{-2}$  (1),  $5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $5 \cdot 10^{-4}$  (3)  $\text{mks}^{-1}$ . Концентрация молекул  $\text{O}_2$   $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

### 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы ПК были приготовлены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния  $p$ -типа (100) с удельным сопротивлением 1...10 Ом·см в течение 1 ч в растворе плавиковой кислоты HF (48%) с этиловым спиртом (98%) в соотношении 1:1. При плотностях тока 60 мА/см<sup>2</sup> и 70 мА/см<sup>2</sup> значения пористости полученных образцов, определенные гравиметрическим методом [1], составили соответственно 70% (ПК1) и 85% (ПК2). Отслаивание пленок ПК от подложки осуществлялось в режиме электрополировки [39] путем кратковременного увеличения плотности тока до 600 мА/см<sup>2</sup>. Толщина образцов, измеряемая с помощью оптического микроскопа, составляла 50 мкм. При высыхании на воздухе при комнатной температуре пленки ПК разрушались силами поверхностного натяжения воды до гранул с латеральным размером около 0.5 мкм (низкодисперсный (НД) ПК). Ультрадисперсный (УД) ПК получался механическим измельчением в атмосфере воздуха НД-порошка ПК, помещенного в ампулу с кварцевыми шарами, на вибрационной мельнице (частота колебаний 17 Гц, амплитуда 7 мм) в течение двух минут.

Возбуждение ФЛ образцов ПК осуществлялось излучением азотного лазера с длиной волны 337 нм (длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10 мкДж). Спектры ФЛ измерялись на спектро-

метре Solar ТП, укомплектованном ССD-камерой Hamamatsu MS-101H. Кинетики ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-12, фотоэлектронного умножителя Hamamatsu R237 и цифрового осциллографа Agilent 54642A.

Измерения концентрации парамагнитных точечных дефектов в исследуемых образцах были выполнены на спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц, чувствительность прибора  $5 \cdot 10^{10}$  спинов/Гс). Фотостимулированное окисление  $\text{nc-Si}$  в слоях ПК осуществлялось за счет выдержки образцов с разным временем длительности при освещении ртутной лампой BRUKER ELEXSYS ER 203 UV (100 Вт). Все исследования проводились при комнатной температуре.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. Влияние размера гранул порошков пористого кремния на их люминесцентные свойства

На рис. 6 представлены микрофотографии УД-порошков ПК, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Наряду с микрометровыми отчетливо видны субмикронные гранулы (рис. 6а). Кроме того, многие гранулы микрометровых размеров состоят из большого числа более мелких агрегированных частиц (рис. 6б), причем количество таких агломератов растет со временем хранения образца на воздухе. Действительно,  $\text{nc-Si}$  в слоях ПК постепенно окисляется и их поверхность становится гидрофильной. Такие гранулы ПК агрегируют, образуя крупные частицы за счет возникновения между ними водородных связей. Контрастность изображения частиц с диаметром порядка нескольких десятков нанометров на рис. 6 невысокая вследствие их сильного статического заряжения.

Как следует из рис. 6, простое механическое измельчение на вибрационной мельнице позволило уменьшить размер гранул ПК до субмикронных масштабов. Об этом дополнительно свидетельствует изменение цвета порошков с темно-красно-коричневого (в случае НД-порошка) на светло-желтый (УД-порошок), вероятно, за счет рэлеевского рассеяния света частицами размером в десятки нанометров и релаксации структуры, т. е. снятия микронапряжений, по которым преимущественно происходит разлом гранул.

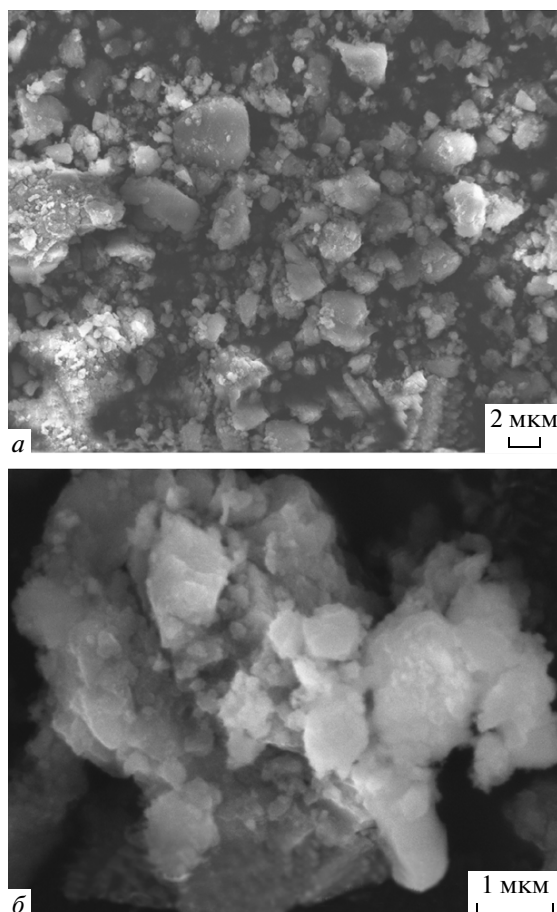
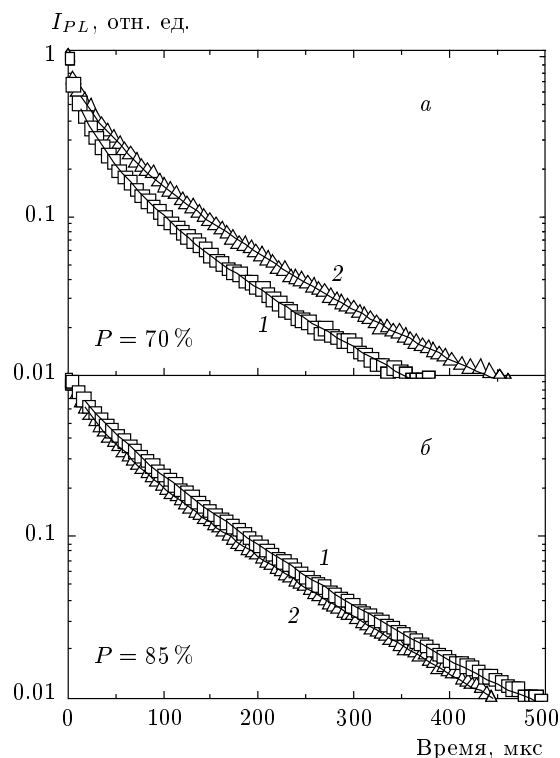


Рис. 6. Микрофотографии гранул УД-порошков ПК, полученные на сканирующем электронном микроскопе

Как следует из данных, полученных методом ЭПР-спектроскопии, параметры наблюдаемого сигнала ЭПР характерны для так называемых  $P_b$ -центров, представляющих собой ненасыщенные (оборванные) связи кремния на границе раздела  $\text{Si/SiO}_2$  [38]. При измельчении пленок ПК происходит увеличение концентрации  $P_b$ -центров в 2 раза: с  $1.4 \cdot 10^{17}$  до  $2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Можно предположить, что это приведет к уменьшению времен убывания ФЛ и, как следствие, ее интенсивности за счет роста вероятности безызлучательной рекомбинации экситонов на дефектах [32]. Анализ времен релаксации показал, что для образцов ПК1 в вакууме последние, наоборот, возрастают для порошков, подвергшихся УД-измельчению (рис. 7а), что противоречит сделанному выше предположению. В то же время, данный экспериментальный факт может быть объяснен в рамках модели миграции эксито-



**Рис. 7.** Кинетики ФЛ порошков НД (1) и УД (2) ПК1 (а) и ПК2 (б) в вакууме  $p = 1$  мбар, полученные на длине волны  $\lambda = 760$  нм. Сплошные линии представляют собой аппроксимирующие зависимости, построенные на основе предложенной модели

нов по сети пересекающихся  $nc-Si$  с преобладающим направлением движения из меньших по размеру кристаллитов в большие (против градиента ширины запрещенной зоны). При этом в каждом из промежуточных  $nc-Si$  возможна как излучательная, так и безызлучательная рекомбинация. Экспериментальный факт увеличения времен релаксации ФЛ для УД-порошков ПК по сравнению с НД-порошками можно объяснить ограничением путей миграции экситонов при измельчении пленок ПК до гранул с размерами порядка от нескольких десятков до сотен нанометров. При этом для каждой фракции  $nc-Si$  определенного размера частично подавляется безызлучательный канал релаксации за счет оттока экситонов из данных нанокристаллов, и, следовательно, увеличиваются экситонные времена жизни на соответствующей размеру  $nc-Si$  длине волны ФЛ.

Важно подчеркнуть, что модификация свойств при измельчении образцов имеет место только для  $nc-Si$ , находящихся непосредственно на поверхности

**Таблица.** Параметры аппроксимации зависимостью (12) кинетических кривых убывания ФЛ, изображенных на рис. 7

	ПК1 ( $P = 70\%$ )		ПК2 ( $P = 85\%$ )	
	НД	УД	НД	УД
$\alpha^{-1}$ , мкс	$126 \pm 13$	$128 \pm 13$	$117 \pm 12$	$126 \pm 13$
$\zeta^{-1}$ , мкс	$26 \pm 3$	$49 \pm 5$	$104 \pm 10$	$72 \pm 7$

разлома, так как внутренняя пористая структура гранул ПК остается неизменной. Тогда наблюдаемое изменение ФЛ-свойств образцов связано с тем, что количество поверхностных  $nc-Si$  становится сравнимым с их числом в объеме гранулы ПК при уменьшении ее размера примерно с 50 мкм (толщина протравленного слоя) до нескольких десятков нанометров. Последний фактор делает возможным экспериментальную регистрацию указанного эффекта. Действительно, простые модельные соображения дают следующую оценку отношения  $\varphi$  количества поверхностных  $nc-Si$  сферической формы к их числу в объеме шарообразной гранулы:  $\varphi = 6r/R$ , где  $r$  — радиус нанокристаллов,  $R$  — радиус гранулы. Принимая  $2r = 3$  нм,  $2R = 90$  нм, получаем, что 20% всех  $nc-Si$ , составляющих гранулу ПК рассматриваемого размера, находятся на ее поверхности, в то время как при  $2R = 1000$  нм доля поверхностных  $nc-Si$  составляет лишь примерно 2%.

Для проверки гипотезы об ограничении миграции экситонов были сформированы образцы (ПК2) с более высокой пористостью (85%). Как известно, при таком высоком значении пористости образцов составляющие ПК2 нанокристаллы практически изолированы друг от друга [1] и, следовательно, перемещение экситонов по сети  $nc-Si$  существенно ограничено по сравнению с ПК1. Таким образом, измельчение ПК2 не должно приводить к заметному изменению их люминесцентных свойств. Действительно, кинетические кривые убывания ФЛ для НД- и УД-порошков ПК2 практически совпадают (рис. 7б), причем неэкспоненциальные участки на коротких временах, обусловленные, в основном, миграцией экситонов, практически отсутствуют (ср. рис. 7а и б).

Сплошные линии на рис. 7 представляют собой аппроксимирующие зависимости, построенные с использованием формулы (12). В таблице представлены обсуждавшиеся выше параметры аппроксимации кинетических кривых  $\alpha$  и  $\zeta = 2D \cdot N_1^{(0)}$ . При

этом относительная погрешность определения обоих параметров составляет около 10% и отражает вариацию величин  $\alpha$  и  $\zeta$  при изменении диапазона аппроксимации и начального значения аппроксимирующей кривой. Видно, что параметр  $\zeta$ , описывающий темп миграции, уменьшается при ультрадисперсном измельчении порошков ПК1, что непосредственно свидетельствует о снижении эффективности оттока экситонов из пс-Si рассматриваемого ансамбля. С использованием параметров, определенных в разд. 2.1 по формуле (11), можно непосредственно рассчитать коэффициенты миграции  $D^*$  для НД- и УД-образцов ПК1, которые составили, соответственно, величины  $3.9 \cdot 10^{13}$  и  $1.3 \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>/с. Таким образом, при ультрадисперсном измельчении НД-образцов ПК с пористостью 70% усредненный по ансамблю коэффициент диффузии  $D^*$  уменьшается примерно в 3 раза.

Слабое изменение параметра  $\alpha$  при УД-измельчении образцов ПК свидетельствует о малости величины  $DN'$  по сравнению с  $\alpha_r$  (см. (11)), несмотря на рост концентрации дефектов примерно в 2 раза. В то же время, параметр  $\zeta = 2D^*N_1^{(0)}$  оказывается больше величины  $\alpha_r$ , откуда следует вполне ожидаемый результат:  $N_1^{(0)} \gg N'$ . Действительно,  $N_1^{(0)}$  при достаточно сильном уровне оптического возбуждения может достигать десятков процентов от числа  $N$  всех пс-Si (см. рис. 2), тогда  $N_1^{(0)} \sim 0.1N \gg N'$ . Последнее неравенство отражает хорошо известный эмпирический факт: число дефектов существенно меньше количества пс-Si. Так, в соответствии с фрактальной моделью микроструктуры ПК, для рассматриваемого ансамбля пс-Si отношение  $N'/N \approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup>/10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> = 10<sup>-3</sup> (см. разд. 2.1).

Отметим, что на основе разработанной теории можно определять истинное излучательное время жизни ФЛ исследуемого ансамбля пс-Si, в отличие от формального параметра аппроксимации  $\tau$  в формуле для растянутой экспоненты (1). Действительно, из анализа экспериментальных кинетик непосредственно получаем значение аппроксимирующего параметра  $\alpha$ , который, в соответствии с формулой (11), выражается через скорость излучательной рекомбинации  $\alpha_r$ :  $\alpha \equiv \alpha_r + DN'$ . Согласно предыдущим рассуждениям, величина  $DN'$  довольно мала по сравнению с  $\alpha_r$  для свежеприготовленных образцов ПК, поэтому для оценки можно полагать, что  $\alpha \approx \alpha_r$ .

Еще один вывод из анализа параметров аппроксимации кинетик убывания ФЛ ПК заключается в

том, что все предположения о малости слагаемых, описывающих миграцию экситонов, по сравнению с темпом безызлучательной рекомбинации  $\alpha'$  для люминесцирующих пс-Si оправданы. Действительно, рассматриваемые кинетики получены на длине волны регистрации  $\lambda = 760$  нм, которая соответствует  $E_g \approx 1.6$  эВ. При такой величине запрещенной зоны характерная скорость безызлучательной рекомбинации на дефекте составляет более  $10^4$  мкс<sup>-1</sup> [32], в то время как темп экситонной миграции  $\zeta = 2D^*N_1^{(0)}$  — не более 0.04 мкс<sup>-1</sup>. Поэтому даже с учетом превышения полного количества пс-Si над числом изначально возбужденных нанокристаллов ( $N > N_1^{(0)}$ ) любые произведения типа  $DN$  существенно меньше величины  $\alpha'$ .

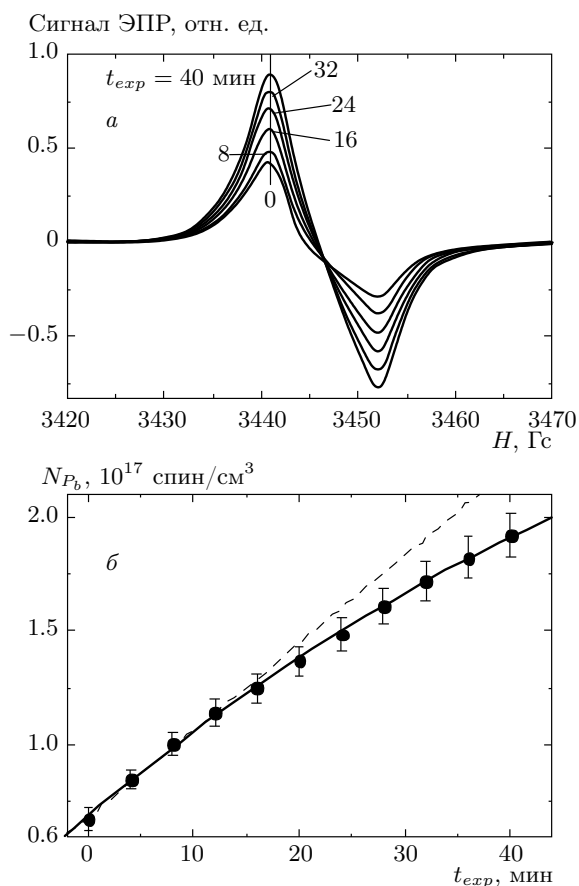
#### 4.2. Влияние степени окисления на фотосенсибилизационную активность пористого кремния

При исследовании эффективности генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> на поверхности пс-Si важно знать, как на нее влияет фотостимулированное окисление образцов ПК непосредственно в момент фотосенсибилизации молекулярного кислорода.

На рис. 8а представлены спектры ЭПР низкодисперсных порошков ПК1 в атмосфере кислорода в зависимости от времени экспозиции при освещении ртутной лампой мощностью 100 Вт (см. разд. 3.2). Видно монотонное увеличение амплитуды спектров в соответствии с ростом времени освещения  $t_{exp}$ . Для практических применений порошков ПК в методах фотодинамической терапии важно изучить, как влияет рост числа дефектов на эффективность генерации синглетного кислорода.

На рис. 9а представлены спектры ФЛ НД-порошков ПК1 в вакууме при различном времени  $t_{exp}$  предварительной выдержки под излучением ртутной лампы в атмосфере кислорода. Интенсивность ФЛ монотонно убывает в соответствии с увеличением вклада безызлучательной рекомбинации, в то время как максимум спектра смещается в коротковолновую область за счет усиления квантового конфаймента экситонов в наноструктурах Si при увеличении толщины поверхностного оксида SiO<sub>2</sub> [35].

Используя в качестве нормировочной кривой зависимость концентрации  $P_b$ -центров в ансамблях пс-Si от времени экспозиции при освещении (рис. 8б), можно построить зависимость интенсивности ФЛ на определенной длине волны от концентрации дефектов (рис. 10а). Отметим качественное сходство зависимости рис. 10а с теоретическими кри-



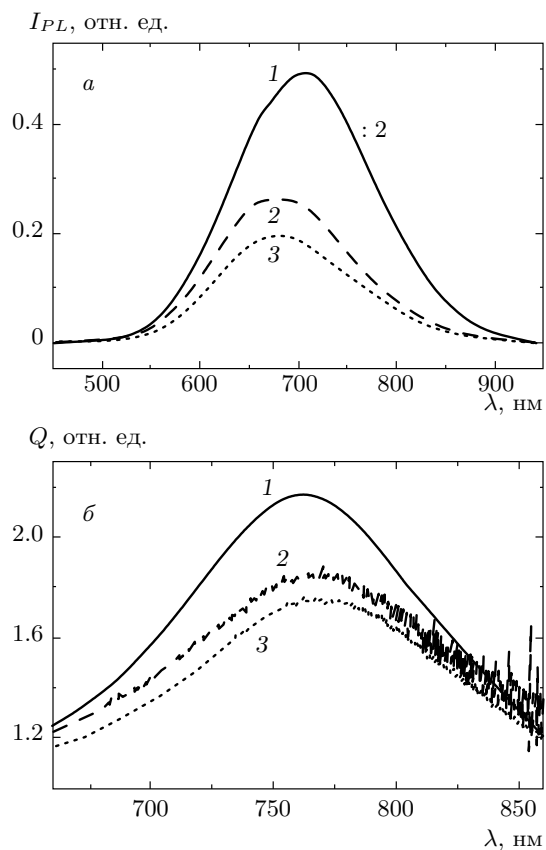
**Рис. 8.** Спектры ЭПР порошков ПК1 (а) и соответствующие им значения концентрации  $P_b$ -центров (б) в зависимости от времени освещения  $t_{exp}$  образцов в атмосфере  $O_2$ . На рис. б сплошная линия проведена для наглядности, штриховая отображает линейную зависимость,  $P_{mw} = 2.0$  мВт

выми на рис. 2а, которое свидетельствует о непротиворечивости исходных принципов разработанной теории миграции экситонов.

С ростом числа дефектов наблюдается деградация эффективности генерации  $^1O_2$ , о чем говорит монотонное уменьшение амплитуды функции гашения  $Q(\lambda) = I_{PL\ vac}/I_{PL\ air}$  при увеличении времени  $t_{exp}$  (рис. 9б). Функция гашения представляет собой отношение амплитуд спектров ФЛ ПК в вакууме и кислородосодержащей среде и характеризует, насколько интенсивно идет рекомбинация экситонов с последующей передачей энергии молекулам кислорода [3]. Отметим, что величина

$$1 - Q^{-1} = \frac{I_{vac} - I_{air}}{I_{vac}} \quad (26)$$

приблизительно определяет долю молекул кислоро-



**Рис. 9.** Спектры ФЛ ПК1 (а) и функции гашения  $Q(\lambda)$  (б) при освещении в атмосфере  $O_2$  при  $t_{exp} = 0$  (1), 6 (2), 12 (3) мин

да, перешедших в синглетное состояние, если допустить, что вся энергия гашения ФЛ образцов ПК идет на возбуждение молекулярного кислорода. Зависимость значений величины (26) от концентрации образующихся при фотостимулированном окислении дефектов на длине волны  $\lambda = 760$  нм представлена на рис. 10б. Видно монотонное уменьшение фотосенсибилизационной активности слоев ПК с ростом числа  $P_b$ -центров, что свидетельствует о подавлении люминесцентных и, следовательно, фотосенсибилизационных свойствах нанокристаллов, содержащих точечные дефекты. Также, как и в случае интенсивности ФЛ, видно качественное соответствие расчетных кривых на рис. 5 и экспериментальной зависимости на рис. 10б.

Таким образом, фотостимулированное окисление образцов ПК приводит к монотонному убыванию эффективности генерации  $^1O_2$ , что имеет важное значение для практического применения. По окончании процесса фотосенсибилизации ансамбли пс-Si

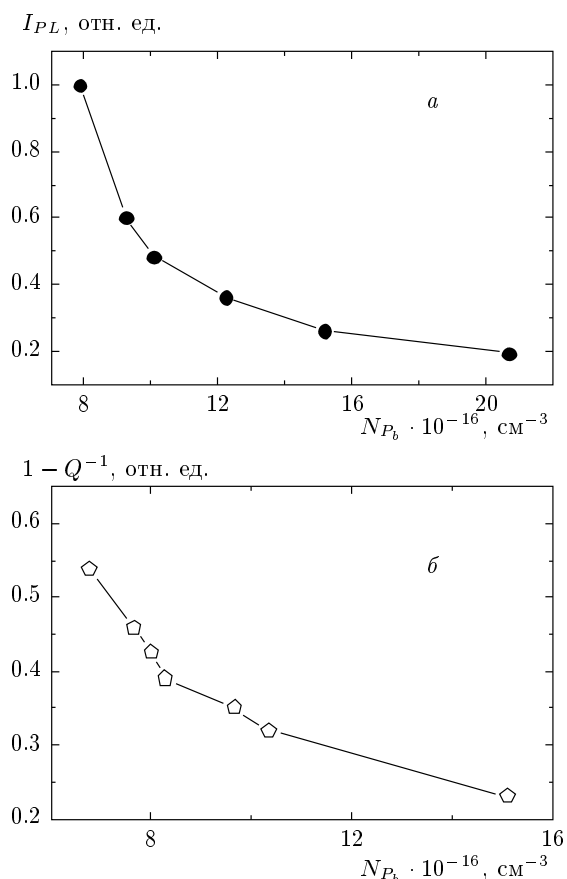


Рис. 10. Влияние концентрации дефектов на интенсивность ФЛ ( $\lambda = 740$  нм) и долю фотосенсибилизированного  $O_2$  ( $\lambda = 760$  нм). Зависимости получены при обработке данных, часть которых представлена на рис. 9

превращаются в безвредный аморфный  $SiO_2$ , который не оказывает фототоксического воздействия на биологические ткани.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе разработана количественная модель релаксационных процессов в ансамблях кремниевых нанокристаллов с учетом экситонной миграции. В рамках предложенной модели выполнено теоретическое описание процесса фотосенсибилизации синглетного кислорода на поверхности кремниевых нанокристаллов при различных внешних условиях.

Экспериментально изучено влияние размера гранул порошков пористого кремния на их люминесцентные свойства. Обнаружен рост интенсивности ФЛ при механическом ультрадисперсном измельче-

нии свежеприготовленных пленок ПК, в то время как концентрация точечных дефектов увеличивается. Исследовано влияние степени фотостимулированного окисления слоев ПК на эффективность фотосенсибилизации молекулярного кислорода на поверхности составляющих его нанокристаллов. Выявлена монотонная деградация фотосенсибилизационной активности кремниевых нанокристаллов в процессе их окисления.

На основе разработанной модели полученные экспериментальные данные хорошо объясняются ограничением переноса энергии между связанными кремниевыми нанокристаллами за счет прерывания траекторий миграции экситонов при уменьшении размера гранул порошков ПК и ростом эффективности безызлучательной рекомбинации в процессе фотостимулированного окисления нанокристаллов, приводящей к подавлению генерации синглетного кислорода. Кроме того, с помощью модели с высокой степенью точности можно аппроксимировать кинетические кривые убывания ФЛ, определяя при этом истинное время излучательной рекомбинации экситонов в нанокристаллах.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения ПК в методах нетоксичной фотодинамической терапии ряда заболеваний, в том числе и онкологических.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.527.12.0005 от 24 ноября 2008) на оборудовании ЦКП Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
2. W. Theiß, *Thin Sol. Films* **276**, 7 (1996).
3. D. Kovalev, E. Gross, N. Künzner et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137401 (2002).
4. J. G. Moser, *Photodynamic Tumor Therapy: 2nd and 3rd Generation Photosensitizers*, Harwood Academic Publ., Amsterdam (1998).
5. N. I. Krinsky, in: *Singlet Oxygen*, ed. by H. H. Wasserman, R. W. Murray, Academic Press, New York (1979), Vol. 40, p. 597.
6. P. Maly, F. Trojaneck, J. Kudma et al., *Phys. Rev. B* **54**, 7929 (1996).

7. L. Pavesi and M. Ceschini, *Phys. Rev. B* **48**, 17625 (1993).
8. X. Chen, B. Henderson, and K. P. O'Donnell, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2672 (1992).
9. P. J. Ventura, M. C. do Carmo, and K. P. O'Donnell, *J. Appl. Phys.* **77**, 323 (1995).
10. I. Mihalcescu, J. C. Vial, and R. Romestain, *J. Appl. Phys.* **80**, 2404 (1996).
11. S. Sawada, N. Hamada, and N. Ookubo, *Phys. Rev. B* **49**, 5236 (1994).
12. Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **53**, 13513 (1996).
13. M. Pophristic, F. H. Lang, C. Tran et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3550 (1998).
14. S. Lebib, H. J. von Bardeleben, J. Cernogora et al., *J. Lumin.* **80**, 153 (1999).
15. X. Chen, B. Henderson, and K. P. O'Donnell, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2672 (1992).
16. M. Pophristic, F. H. Long, C. Tran et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 1114 (1999).
17. Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **53**, 13515 (1996).
18. J. Linnros, N. Lalic, A. Galeckas et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 6128 (1999).
19. J. Linnros, A. Galeckas, N. Lalic et al., *Thin Sol. Films* **297**, 167 (1997).
20. I. N. Germanenko, S. Li, and S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B* **105**, 59 (2001).
21. F. Iacona, G. Franzo, V. Viciguerra et al., *Opt. Mater.* **17**, 51 (2001).
22. V. Viciguerra, G. Franzo, F. Priolo et al., *J. Appl. Phys.* **87**, 8165 (2000).
23. R. Chen, *J. Lumin.* **102–103**, 510 (2003).
24. P. Goudeau, A. Naudon, G. Bomchil et al., *J. Appl. Phys.* **66**, 625 (1989).
25. M. Wesolowski, *Phys. Rev. B* **66**, 205207-1 (2002).
26. T. Nychyporuk, V. Lysenko, and D. Barbier, *Phys. Rev. B* **71**, 115402-1 (2005).
27. L. Moretti, L. De Stefano and I. Rendina, *J. Appl. Phys.* **101**, 024309-1 (2007).
28. F. Zhou and Y. M. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4507 (2006).
29. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge et al., *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739 (1994).
30. A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature (London)* **353**, 335 (1991).
31. J. P. Proot, C. Delerue, and G. Allan, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992).
32. C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993).
33. А. Керингтон, Э. Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*, Мир, Москва (1970).
34. В. И. Арнольд, *Обыкновенные дифференциальные уравнения*, Наука, Москва (1966).
35. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski et al., *Phys. Stat. Sol. B* **215**, 871 (1999).
36. E. Gross, D. Kovalev, N. Künzner, et al., *Phys. Rev. B* **68**, 115405 (2003).
37. Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 65 (2007).
38. Y. Nishi, *J. Appl. Phys. Jpn.* **10**, 52 (1971).
39. R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).