

УДК 535.37

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ВЗВЕШЕННЫХ В ЭТАНОЛЕ РАЗНОВЕЛИКИХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ (Si) С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ КЛАССИЧЕСКОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА ЛОРЕНЦА

В. Е. Оглуздин

Наночастицы кремния (Si), полученные методом лазерной диссоциации молекул газа силана (SiH₄), были помещены в этанол. При облучении кюветы с такой средой излучением аргонового лазера (4880 Å) в видимой области спектра наблюдается люминесцентный след распространяющегося сквозь кювету лазерного луча. 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. Экспериментальные результаты сопоставляются с выводами предлагаемой модели.

Цель настоящего сообщения – описание особенностей наблюдаемого в видимой области спектра люминесцентного свечения взвеси (суспензии) кремниевых (Si) наночастиц в этаноле [1], а также рассмотрение модели люминесцентного процесса, построенной с учетом многофотонного возбуждения среды.

В дальнейшем мы будем считать, что среда возбуждается пучком монохроматических фотонов (квантов света), а саму среду мы будем представлять, опираясь на модель связанных зарядов (электродиполей) и выводы, следующие из простейшей модели взаимодействия излучения с веществом – модели классического гармонического осциллятора Лоренца [2]. Нашей задачей является поиск характерных собственных частот колебаний электродиполей среды, раскачиваемых внешним световым полем и определяющих

спектр люминесцентного излучения. Мы считаем, что роль таких диполей оказывается определяющей в формировании вторичного поля светового излучения на выходе среды.

Вопрос о наблюдении люминесценции (флуоресценции) в кремнийсодержащих материалах имеет достаточно продолжительную историю. В работе [3] сообщалось о флуоресценции монокристаллов кремния с пренебрежимо малым количеством примесей. Был получен достаточно узкий пик люминесцентного излучения с максимумом 1.1 эВ, что соответствует инфракрасной области спектра (примерно 1127 нм). Внедрение в кремниевую матрицу более тяжелых атомов мышьяка (As) вызывало уменьшение энергии фотонов люминесценции примерно на 0.01 эВ, что приводило к смещению максимума пика люминесценции в красную область спектра. Интерпретация особенностей наблюдаемых в этой работе спектров флуоресценции опиралась на модель процессов рекомбинации собственных и примесных экситонов.

Объект многих научных исследований – пористый кремний – в поле излучения азотного лазера (337 нм) в процессе лазерной абляции оказался способным к испусканию люминесцентного излучения оранжево-красного цвета с максимумом пика интенсивности в районе 600 нм [4]. Авторы отмечают, что в общем случае имеет место нелинейная зависимость интенсивности люминесцентного излучения I_{lm} от интенсивности вызывающего абляцию и люминесценцию излучения накачки I_{exc} . Кроме того было установлено, что в процессе абляции в атмосфере более легкого чем кислород нейтрального азота имеет место сдвиг максимума пика люминесценции пористого кремния по направлению к более коротким длинам волн (вплоть до 525 нм). Данное обстоятельство авторы связывают с уменьшением характерных размеров, толщины стенок кремниевых пор. Они отмечают, что сдвиг максимума пика люминесценции в зеленую область спектра, связанный с уменьшением размеров кремниевого нанокристаллита, согласуется с выводами рассмотренной в [5] теории конфаймента люминесцирующего пористого кремния. Согласно теории конфаймента, фотолюминесценция связывается с межзонными переходами через увеличенную запрещенную зону. В обсуждении результатов по люминесценции кремниевых наноструктур, предпринятом авторами работы [6], отмечается, что для наблюдаемых ширин спектра флуоресценции (приблизительно 0.6 эВ) должен иметь место малый разброс размеров стенок кремниевых пор, что экспериментом не подтверждается. Там же упоминается о модели молекулярной рекомбинации в приповерхностной области кремния, объясняющей красную фотолюминесценцию в образцах пористого кремния, а также о возможном вкладе в видимую люминесценцию молекулярных соединений кремния с кислородом или водородом, абсорбированных на

кремниевой поверхности.

Таким образом, эффективное увеличение ширины запрещенной зоны за счет пассивации кремниевой поверхности и за счет квантоворазмерного эффекта принято считать основной причиной фотолюминесценции кремниевых наноструктур в видимой области спектра [4 – 6], тогда как для монокристаллических образцов кремния люминесценция в инфракрасной области спектра объясняется процессами рекомбинации собственных и примесных экситонов [3].

В настоящей работе фотолюминесцентные процессы в среде со взвешенными в ней наночастицами кремния обсуждаются на основе схемы нелинейно-оптического многофотонного возбуждения среды с одновременным привлечением выводов простейшей модели взаимодействия излучения с веществом – модели классического гармонического осциллятора Лоренца.

Кратко рассмотрим основные положения нашей модели.

1. Электроны атомов, образующих наночастицы, удерживаются внутренними упругими силами, обеспечивающими колебания электронов около положения равновесия. Аналитические методы, дающие наглядные решения для таких систем, имеют многочисленные аналоги и хорошо известны в элементарной механике.

В нашем случае мы будем предполагать, что оптические свойства исследуемой системы (наночастицы $Si +$ этанол) связаны с колебаниями элементарных диполей (одинаковых неразличимых между собой электронов), окруженных тем или иным количеством ионов кремния. Другими словами, исследуемая среда – это разновеликие частицы, взвешенные в этаноле – ансамбль осцилляторов с широким спектром частот. Каждая наночастица в зависимости от числа ионов Si характеризуется своей собственной резонансной частотой ν_{01} . Взвесь наночастиц кремния в этаноле – структура, отличающаяся от монокристаллического кремния. Это отдельные, не обязательные одномерные комплексы атомов кремния, достаточно далеко разнесенные между собой. Можно говорить о родстве наночастиц с образцами пористого кремния в том плане, что оптические электроны в области стенок пор переменной толщины взаимодействуют в каждом случае с неодинаковым числом ионов кристаллической решетки.

На рис. 1 представлена полученная с помощью спектрофотометра зависимость пропускания исследуемой нами среды от длины волны. На графике кривая пропускания T отмечена буквой B . Толщина используемой кюветы 20 мм. Спектральному интервалу от ≈ 220 нм до ≈ 760 нм отвечает почти монотонное с изломом вблизи 400 нм увеличение пропускания исследуемой среды. Соответственно должны уменьшаться и

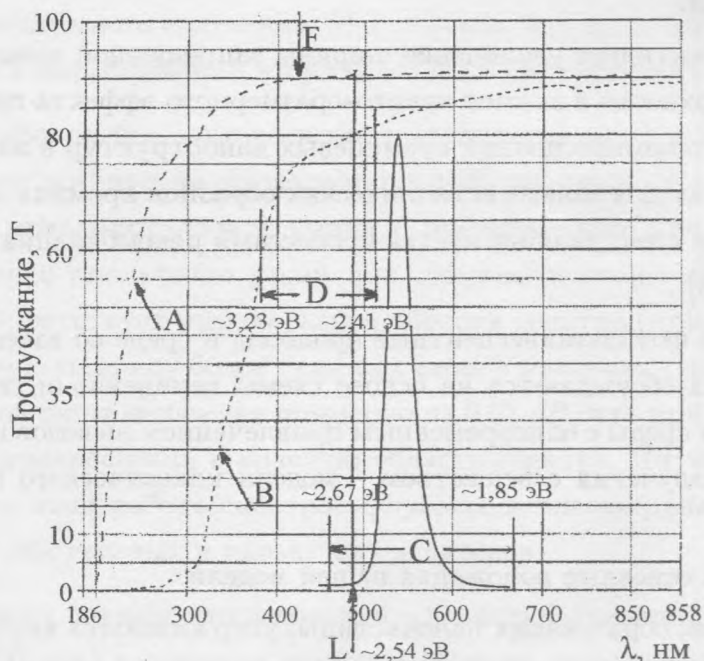


Рис. 1. Спектры пропускания T этанола (A) и смеси этанол + частицы Si (B). Границы спектрального интервала, занимаемого спектром люминесценции смеси этанол + частицы Si-C; спектр люминесценции смеси этанол + частицы Si показан на рис. 2. Границы спектрального интервала, внутри которого происходит возбуждение элементарных диполей среды, безызлучательной релаксацией которых сопровождается люминесценция смеси этанол + частицы Si-D. Длина волны аргонового лазера (488.0 нм), используемого для возбуждения люминесценции, сопровождающей нелинейное просветление среды L. Стрелкой F на спектре пропускания этанола выделена область, в которой происходит возбуждение элементарных диполей, с безызлучательной релаксацией которых связана люминесценция этанола. (В экспериментах был использован этанол, соответствующий ФСП 42-0053-1437-01.)

энергетические затраты на раскачку находящихся на этом участке спектра электродиполей от ≈ 5.6 эВ до ≈ 1.6 эВ. Таким образом, возбуждение электродиполей среды внешним полем может быть осуществлено в широком спектральном интервале.

Для объяснения нашего подхода к проблеме в качестве аналога (прототипа) рассмотрим более простую систему – возбуждаемые почти резонансным лазерным излучением атомарные пары щелочного металла, характеризующиеся наличием в поле одного атома одного электрона, ответственного за оптические свойства такой системы. В этом

случае имеем одномерные "калиброванные" диполи, настроенные на одну частоту. Такой выбор аналога оправдан тем обстоятельством, что процессы взаимодействия почти резонансного лазерного излучения с разреженными атомарными парами достаточно хорошо исследованы и предложены механизмы, наглядно представляющие результаты эксперимента [7, 8]. И, действительно, в почти резонансном монохроматическом поле лазерного луча оптические электроны – элементарные электродиполи среды – удается легко раскачать, а результаты эксперимента, спектральные закономерности, оказываются доступными расшифровке и наглядной интерпретации. Некоторыми из этих результатов мы и воспользуемся в настоящей работе.

Итак, наша модель будет опираться на следующее предположение. Электроны отдельно взвешенной в этаноле субкристаллической кремниевой наночастицы, определяющие процессы рассеяния средой оптического излучения, как и оптические электроны атома щелочного металла, в случае воздействия на среду монохроматического лазерного излучения должны подчиняться закономерностям, вытекающим из модели классического гармонического осциллятора Лоренца [2, 9].

Электрон массы m удерживается в равновесии при $x = 0$. При смещении x электрона в световом поле 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 наночастице кремния, и поэтому, в общем виде, $G_i = f(N_i)$, где N_i – количество ионов одной наночастицы, в совместном поле которых колеблются электроны ($i = 1, 2, 3, \dots$). Здесь мы пренебрегаем каким-либо затуханием колебаний электронов. Последнее предположение сделано для простоты рассуждений – в реальной системе процессы трения, демпфирования обеспечивают безызлучательную передачу элементарными электролями энергии среде.

Простейшее уравнение движения такого электрона имеет вид [9]:

$$m\ddot{x}_i + G_i x_i = 0. \quad (1)$$

Известное решение такого уравнения – гармоническое колебание

$$x_i = x_{0i} \exp(2\pi j\nu_{0i}t), \quad (2)$$

где $\nu_{0i} = \sqrt{G_i/m}/2\pi$ – резонансная частота, t – время.

Таким образом, мы смогли определить набор собственных резонансных частот ν_{0i} , характерных для среды рассматриваемого типа. Если в случае атомарных

паров металла (наш аналог) ширину спектральных линий выходного излучения определяет единственный оптический электрон, колеблющийся с частотой ν_{0i} в поле одного иона, то в случае ансамбля разноразмерных частиц мы должны получить широкий спектр – суперпозицию собственных резонансных частот ν_{0i} , смещенных друг относительно друга (из-за разного числа ионов в каждой отдельной наночастице), и не зависящих друг от друга. Поэтому оптические эффекты, в том числе нелинейно-оптические, характерные для атомарной среды, в нашем случае должны быть представлены, как правило, более широкими спектральными линиями, что отражало бы вклад множества гармонических осцилляторов (электродиполей среды), характеризующихся разной величиной упругости G_i . С ростом упругости (с увеличением в отдельной наночастице числа взаимодействующих с оптическими электронами ионов), согласно (2) должна возрастать величина резонансной частоты ν_{0i} . По-видимому, максимальное значение частоты колебаний таких электродиполей должно соответствовать случаю исследования спектральных закономерностей у монокристаллов кремния. Из-за однородности кристаллического образца, упорядоченности и строгой периодичности кристаллической структуры должна происходить монохроматизация оптических свойств среды, в конечном случае приводящая к сужению линии люминесценции [3].

2. Согласно модели классического гармонического осциллятора Лоренца для частоты излучения оптической накачки ν меньшей, чем резонансная частота среды ν_{0i} ($\nu < \nu_{0i}$), показатель преломления среды $n(\nu) > 1$, а для частоты выше резонансной ($\nu > \nu_{0i}$) $n(\nu) < 1$. Отличие показателя преломления от единицы свидетельствует о том, что для почти резонансных фотонов пучка лазерного излучения на границе среды существует потенциальный барьер [7]; из-за высокой отражательной способности за поверхность, ограничивающую исследуемую среду, проникает только малая часть падающего излучения, да и та быстро затухает (в рамках линейной классической оптики [2, 9]). В случае использования лазерного излучения этот барьер может быть преодолен за счет нелинейно-оптического процесса – трехфотонного электронного комбинационного рассеяния (КР) [7, 8].

Согласно закону сохранения энергии в элементарном акте такого КР рождаются фотоны на частоте

$$\nu_i = 2\nu - \nu_{0i}, \quad (3)$$

где ν_i – частота родившихся фотонов КР, ν – частота фотонов излучения накачки на входе в среду, ν_{0i} – характерная резонансная частота электродиполей одного вида из

набора элементарных электродиполей исследуемой среды.

Для одинаковых электродиполей в случае атомарных паров металла (модели, от которой мы отталкиваемся) излучение КР на выходе среды узкополосное [10]; в случае взвеси разноразмерных наночастиц кремния следует ожидать появление излучения в широкой полосе (согласно соотношению (2) из-за разной величины упругости G_i в отдельных наночастицах).

Эффективно развиваясь, в первую очередь вдоль оси лазерного пучка (там, где интенсивность излучения максимальная), процесс трехфотонного электронного КР (соотношение (3)) обеспечивает изменение показателя преломления среды ($n \rightarrow 1$), и тем самым открывает возможность беспрепятственного продвижения оставшейся части пучка лазерного излучения сквозь потенциальный барьер в глубь кюветы с исследуемой средой.

Если $\nu < \nu_{0i}$, то появившиеся в результате процесса (3) фотоны на частоте ν_i оказываются смещенными относительно частоты лазерного излучения накачки ν в стоксову область спектра, где оптическая плотность среды падает, а пропускание растет (рис. 1), и, согласно [2], показатель преломления среды n приближается к единице. Поэтому наблюдение и регистрация излучения на новой частоте не составляет труда – среда не оказывает существенного сопротивления его распространению.

Фактически имеет место нелинейное просветление среды [11]. Вдоль оси пучка для излучения накачки оно происходит за счет процесса трехфотонного КР, а в полный телесный угол (4π стерадиан) происходит рассеяние излучения со сдвигом частоты излучения в стоксову область спектра (на частоте ν_i).

Согласно (3) появление стоксова излучения на частоте ν_i – результат релаксации электронов с виртуального уровня высотой $2h\nu$ на уровень высотой $h\nu_{0i}$, соответствующий максимуму запасаемой элементарными диполями среды потенциальной энергии (о диполях см. выше). Уровень $h\nu_{0i}$ располагается где-то в зоне виртуальных состояний [12], обычно находящейся выше края зоны проводимости в случае, если мы будем сопоставлять нашу модель и традиционную зонную схему модельного полупроводника [12].

Другими словами, в элементарном акте рассматриваемого процесса (3) происходит поглощение двух фотонов накачки ν и рождение нового фотона на смещенной частоте ν_i . Родившиеся на частоте ν_i фотоны вносят основной вклад в излучение люминесценции или флуоресценции, поскольку задержка во времени процесса рождения нового фотона не предусмотрена в связи с требованиями закона сохранения энергии (соотношение (3)).

Напомним, что согласно используемой в случае атомарных паров модели [7, 8] механизмом, облегчающим распространение фотонов в кювете с парами, в области спектра, где в исходном состоянии $n \neq 1$, является процесс выравнивания за счет трехфотонного КР и поддержания за счет параметрического рассеяния примерного равенства населенностей электронов на основном и возбужденном уровнях среды, в конечном случае обеспечивающий условие $n \rightarrow 1$. Это означает, что для беспрепятственного распространения излучения за счет трехфотонного КР до 50% оптических электронов атомов среды должно быть переведено в верхнее возбужденное состояние.

Заслуживают внимания следующие моменты:

1) процессы (3) могут развиваться каскадно, что обеспечивает возможность дальнейшего продвижения рассеянного средой излучения в стоксову область спектра, где поглощение уменьшается, а $n \rightarrow 1$;

2) поскольку из-за разноразмерности элементарные диполи среды характеризуются разной величиной упругости G_i , а на частоте накачки ν имеет место наложение различных дисперсионных кривых от этих электродиполей друг на друга, то становится понятным одновременное появление излучения в широкой полосе частот, смещенных в стоксову область спектра относительно частоты накачки;

3) в случае, если $\nu < \nu_{0i}$ подобные (3) процессы способны привести к появлению выходного излучения на антистоксовой относительно накачки частоте [7].

Экспериментальная часть. Получение ультрадисперсных порошков кремния Si с помощью лазерно-индуцированной диссоциации моносилана SiH_4 в газовой струе [13] является одним из перспективных методов, так как позволяет получать сверхмалые частицы Si . Высокая химическая чистота получаемых в процессе конденсации кремниевых кластеров нанометрического размера характеризует используемый метод. В принципе, метод позволяет при соблюдении скорости газового потока и мощности лазерного излучения контролировать степень кристалличности и размеры получаемых наночастиц.

Авторами [13] 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 протока газовой струи SiH_4 поперек сфокусированного луча CO_2 лазера.

Уникальные характеристики получаемого материала привлекли внимание не только к изучению морфологии нанокластеров, 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 [13]. Диаметр струй 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 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 вышеописанной процедуре на стенках реактора и в откачанной ловушке осаждался серо-бурый порошок, состоящий (по результатам спектроскопии КР) из частиц кристаллического и аморфного кремния и окислов с большой дисперсией по размерам. В общем случае смешивание 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 ярковыраженной способностью к фотолюминесценции под воздействием излучения сине-зеленых линий аргонового лазера.

Приоритет получения таких коллоидных растворов из исходных порошков и обнаружения их люминесцентной способности принадлежит В. А. Караванскому.

Исследования проводились с использованием метода микроскопии КР, а также на автоматизированном спектрометре ДФС-24, предназначенном для исследования спектров КР и фотолюминесценции, которые и регистрировались в эксперименте [1]. 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 подготовленной смеси наночастиц

и этанола, а максимальный пик гигантского люминесцентного свечения смещался в зеленую область спектра (рис. 2).

Экспериментальное обоснование предлагаемой модели. Получение излучения на частоте трехфотонного КР (соотношение (3)) в почти резонансной среде – один из первых экспериментов по нелинейному преобразованию светового излучения [8, 10, 14, 15]. Экспериментально было установлено, что этот нелинейно-оптический процесс даже в разреженной среде ($10^{14} - 10^{15} \text{ ат/см}^3$) атомарных паров щелочного металла оказывается эффективным при значительных отстройках частоты возбуждающего излучения накачки относительно резонансной частоты электронного перехода [10].

Если обратиться к нашему эксперименту, то сначала естественно исследовать природу люминесцентного свечения используемого нами технического этанола и показать связь свечения с процессом трехфотонного КР.

Использование высокочувствительной системы регистрации светового излучения, обычно применяемой в задачах исследования КР и фотолюминесценции, может помочь нам в выделении и регистрации на частоте трехфотонного КР доли сигнала спонтанного излучения, распространяющегося в полный телесный угол (4π стерадиан), определяемой входной апертурой прибора. Именно такие системы были использованы [1] для регистрации люминесцентного излучения 1) технического этанола и 2) смеси этанол + наночастицы кремния.

При использовании аргонового лазера (488.0 нм , $\nu = 20492 \text{ см}^{-1}$) для возбуждения люминесценции в этаноле без добавления порошка Si был получен слабый сигнал люминесценции с максимумами в области $2.16, 2.26 \text{ эВ}$ (575 нм , 548 нм). Если этот слабый сигнал люминесценции на частоте ν_i своим происхождением обязан трехфотонному КР, то согласно соотношению (3) должно иметь место возбуждение электродиполей среды в области 424.0 нм и 439.0 нм на частоте ν_{0i} (рис. 1). Именно на этом участке спектра пропускание T кюветы с этанолом в направлении коротких длин волн начинает падать. Уменьшение пропускания средой слабого излучения в районе частоты ν_{0i} свидетельствует об однофотонном поглощении излучения диполями среды. В нелинейном случае (при использовании лазера) в результате нелинейного процесса (3) в каждом элементарном акте происходит поглощение двух фотонов накачки (ν) и рождение одного фотона люминесценции на частоте, смещенной в стоксову область спектра (ν_i). Диполи среды с собственной частотой ν_{0i} переводятся в возбужденное состояние. Необходимо отметить, что на участке спектра, соответствующем частоте ν , однофотонным поглощением лазерного излучения этанолом можно пренебречь (рис. 1). В этой обла-

сти спектра пропускание средой слабого светового сигнала – высокое. Таким образом, мы получили экспериментальное подтверждение того, что процесс трехфотонного КР оказывается ответственным за люминесценцию этанола.

Наконец, мы рассмотрим люминесценцию исследуемой нами среды: этанол + наночастицы кремния, также используя предлагаемую модель.

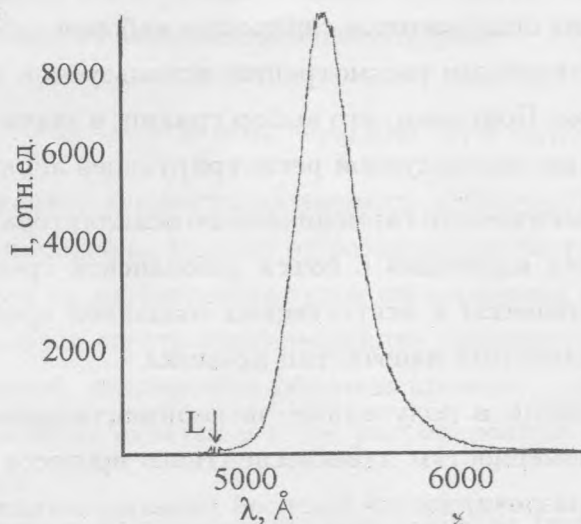


Рис. 2. Спектр гигантской люминесценции смеси этанол + частицы Si, полученный на автоматизированном спектрометре ДФС-24. Стрелкой L отмечено положение линии аргонового лазера (488.0 нм).

На рис. 2 представлен характерный спектр гигантской люминесценции такой среды. Как следует из представленных кривых, определяемая чувствительностью системы регистрации ширина спектра люминесцентного свечения среды вместе с крыльями занимает энергетический интервал между ≈ 1.85 эВ (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. Были зарегистрированы следующие положения максимума пика люминесцентного свечения: 2.25 – 2.28 эВ. В соответствии с соотношением (3) собственные частоты элементарных диполей, ответственных за люминесценцию в области максимального пика, находятся в окрестности 438.5 – 442.0 нм (рис. 1). Эти диполи располагаются вблизи отмеченного выше крутого излома кривой пропускания, где поглощение среды в направлении коротких длин волн начинает резко возрастать, что и предполагает возбуждение электродиполей среды в

данной области спектра. Значительно большим является участок спектра, занимаемый диполями, обеспечивающими заполнение всей ширины спектра люминесценции. Согласно соотношению (3) границе спектра люминесценции 1.85 эВ соответствуют диполи в области 383.2 нм , а границе $2.67 \text{ эВ} - 514.2 \text{ нм}$. На рис. 1 буквой D отмечен участок спектра, где согласно (3) происходит возбуждение элементарных диполей (гармонических осцилляторов среды), сопровождающее люминесцентный процесс. Именно о таком ансамбле гармонических осцилляторов с широким набором собственных частот шел разговор в разделе 3, посвященном рассмотрению используемой нами модели люминесцентного процесса в целом. Повторим, что выбор границ, в значительной степени, определяется чувствительностью используемой регистрирующей аппаратуры.

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

Предложенная в работе модель и полученные экспериментальные результаты не противоречат основным закономерностям люминесцентного процесса [16, 17] и могут рассматриваться как одна из разновидностей быстрой люминесценции.

1. При возбуждении люминесценции в исследуемой среде (этанол + Si) наблюдаемая широкая полоса свечения (рис. 2) может быть объяснена классическим размерным эффектом. Данное положение относится как для случая пористого кремния [4 – 6], так и для случая используемой нами взвеси в этаноле разноразмерных наночастиц кремния, характеризующихся широким набором собственных частот (согласно соотношению (2)).

2. Если частота возбуждающего излучения ν находится вне области наложения спектров поглощения и люминесценции ($\nu < \nu_{0i}$), то согласно правилу Стокса должна появляться лишь та часть спектра люминесценции, которая сдвинута в стоксову относительно частоты накачки область спектра. В нашем случае, однако, если $\nu_{0j} > \nu > \nu_{0i}$ – частота возбуждающего излучения ν находится внутри области наложения спектров поглощения и люминесценции – то из соотношения (3) становится понятной возможность получения излучения люминесценции на частотах, сдвинутых в антистоксову относительно накачки область спектра. В нашем случае (рис. 2) такое излучение в виде слабого, затухающего с уменьшением длины волны сигнала – уширенного в антистоксову область спектра крыла линии люминесценции относительно частоты излучения накачки – присутствует, что не противоречит правилу Стокса–Ломмеля: спектр люминесценции и его максимум всегда сдвинут по сравнению со спектром поглощения в

сторону низких частот [16, 17].

3. Нам остается объяснить в рамках предлагаемой модели выдвинутое В. Л. Левшиным правило зеркальной симметрии, согласно которому спектры поглощения и люминесценции, изображенные в функции частот, оказываются зеркально-симметричными относительно прямой, проходящей через точку пересечения обоих спектров [16, 17].

Этому правилу, как нетрудно убедиться, подчиняется используемое нами соотношение (3), следующее из закона сохранения энергии

$$\nu_i = 2\nu - \nu_{0i} \text{ или } (\nu_i + \nu_{0i})/2 = \nu,$$

которое и объясняет сущность размерного эффекта: частоты собственных колебаний элементарных диполей ν_{0i} зависят от размера наночастиц, а каждому набору электродиполей с частотой ν_{0i} соответствует своя спектральная составляющая люминесцентного свечения ν_i . Полный спектр люминесценции (наночастицы кремния, нанокристаллиты, пористый кремний, монокристаллиты кремния) в зависимости от упругости G_i и условий возбуждения охватывает все рассмотренные в [3 – 6] и в настоящей работе (рис. 2) спектры.

Стоксово уширение люминесцентного свечения (вплоть до $\approx 6700 \text{ \AA}$), по-видимому, связано с тем обстоятельством, что сепарация частиц по размеру не является узкоразмерной. Для более крупных частиц, характеризующихся большей величиной упругости G , энергия, на которую фотоны используемого нами лазерного излучения согласно соотношению (3) переводят электроны в зону виртуальных состояний [12], составляет $\approx 3.23 \text{ эВ}$. Полный интервал энергий, инициирующих в наших условиях колебания диполей среды, обеспечивающих люминесценцию, занимает интервал от ≈ 2.41 до $\approx 3.23 \text{ эВ}$ (≈ 514 ; $\approx 383 \text{ нм}$). Увеличение размера частиц, например, за счет их слипания, способно приводить к дальнейшему смещению крыла спектра люминесценции в стоксову область. По данным авторов работы [4] в случае пористого кремния максимум линии люминесценции как правило сдвинут в стоксову область спектра. Согласно (3), появление люминесценции в этом случае предполагает возбуждение более высокочастотных электродиполей среды с большей величиной упругости G_i .

Наоборот, природа антистоксова крыла линии люминесценции (рис. 2), как и сдвиг люминесценции в зеленую область спектра свидетельствуют о возбуждении частиц меньшего размера – электродиполей среды с меньшей величиной упругости G_i .

В связи со сказанным отметим, что присутствие в образцах примесей может вызывать смещение частоты собственных колебаний диполей. Поэтому молекулярные со-

единения кремния с кислородом, водородом, азотом, как и примеси, могут влиять на положение спектра люминесценции. Анализ [3, 4, 6] показывает, что в зависимости от того какие легкие или тяжелые атомы были захвачены кремниевой структурой, имеет место смещение спектра люминесценции в ту или иную область спектра.

Предлагаемая в настоящей работе модель коррелирует с продемонстрированным в [4] нелинейным характером зависимости $I_{lm} = f(I_{exc})$ и там же высказанном предположением о влиянии на процесс люминесценции многофотонных процессов.

О высокой нелинейности кремнийсодержащих сред с низким объемным фактором заполнения сообщалось в [8], где представлены экспериментальные результаты и библиографические ссылки по данному вопросу.

Автор благодарит В. А. Караванского за предоставление коллоидных растворов.

Автор выражает благодарность В. Г. Плотниченко, А. В. Червякову за помощь в получении спектров; В. С. Горелику, В. И. Красовскому, С. Б. Коровину, Е. Д. Образцовой, А. Н. Орлову, В. И. Пустовому, П. П. Свербиль за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект N 03-02-17025).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горелик В. С., Образцова Е. Д., Оглуздин В. Е., и др. Труды V Международной конференции "Оптика, оптоэлектроника и технологии", Ульяновск, изд-во Ульяновского университета, 2003, с. 27.
- [2] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами, М., Мир, 1986.
- [3] Hauness J. R. Phys. Rev. Lett., **4**, 361 (1960).
- [4] Savin D. P., Roizin Ya. O., Demchenko D. A., et al. Appl. Phys. Lett., **69**, 3048 (1996).
- [5] Samham L. T. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [6] Томчук П. М., Данько Д. Б., Князев О. Э. Физика твердого тела, **42**, 1964 (2000).
- [7] Оглуздин В. Е. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 3 (2000).
- [8] Оглуздин В. Е. ЖЭТФ, **79**, 361 (1980).
- [9] Гарбуни М. Физика оптических явлений, М., Энергия, 1967.
- [10] Аникин В. И., Крючков С. В., Оглуздин В. Е. Квантовая электроника, **1**, 1923 (1974).
- [11] Вавилов С. И. Микроструктура света, М., Изд-во АН СССР, 1950.

- [12] Бассани Ф., Пастори Паравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах, М., Наука, 1985.
- [13] K h o k h l o v E. M., K o l m y k o v D. V., K o n o n o v N. N., et al. Laser Physics, **8**, 1070 (1998).
- [14] F o n t a n a J. R., P a n t e l l R. H., and S m i t h R. G. J. Appl. Phys., **33**, 2085 (1962).
- [15] Бадалян Н. Н., Ирадян В. А., Мовсесян М. Е. Письма в ЖЭТФ, **8**, 518 (1968).
- [16] Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А., и др. Методы спектрального анализа, М., Изд-во Моск. ун-та, 1962.
- [17] Тарасов Л. В. Введение в квантовую оптику, М., Высшая школа, 1987.
- [18] Коровин С. Б., Орлов А. Н., Прохоров А. М., и др. Квантовая электроника, **31**, 817 (2001).

Институт общей физики
им. А. Н. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 30 октября 2003 г.