

# Влияние замещения водорода дейтерием при функционализации поверхности гидрофильных частиц нанокремния на их спектральные и динамические свойства

В.О.Компанец, С.В.Чекалин, С.Г.Дорофеев, Н.Н.Кононов, П.Ю.Барзилович, А.А.Ищенко

*Методом широкополосной фемтосекундной спектроскопии исследованы две формы гидрофильных кремниевых наночастиц: фотолюминесцирующие, пассивированные дейтерием и окисленные в полностью дейтерированном диметилсульфоксиде, и нелюминесцирующие контрольные образцы, имеющие такое же кристаллическое ядро, пассивированные водородом и окисленные в диметилсульфоксиде. Обнаружены существенные различия в сверхбыстрой спектрально-временной динамике наведённого поглощения этих двух форм в диапазоне энергий, соответствующих расчётной ширине запрещённой зоны наночастиц. Наблюдаемое различие связано со значительным увеличением скорости окисления кремния на поверхности дейтерированных образцов по сравнению с недейтерированными и, как следствие, с увеличением числа активных центров фотолюминесценции на поверхности наночастиц. В образцах с энергетическими состояниями автолокализованных экситонов (АЭ), ответственными за фотолюминесценцию в красной области спектра, времена захвата носителей на эти уровни и релаксации в основное состояние находятся в фемтосекундном диапазоне. В образцах без АЭ-состояний возбуждённые носители релаксируют на дно зоны за характерное время в несколько пикосекунд.*

**Ключевые слова:** фемтосекундная спектроскопия, кремниевые квантовые точки, релаксация носителей заряда.

## 1. Введение

Бурный рост применений красных флуоресцентных маркеров в медицине и биологии сделал исключительно актуальным поиск квантовых точек (КТ), не содержащих токсичных ионов. В связи с этим повышенный интерес вызывают КТ на основе кристаллического нанокремния (Si-KT). Как известно, кремний не токсичен и, более того, является одним из элементов жизни, поскольку входит в состав ряда ферментов и белков. Оптические свойства Si-KT определяются как квантоворазмерными эффектами, так и модификацией поверхности кремния [1]. Появление красной полосы люминесценции в Si-KT было объяснено наличием дефектного кислородного уровня, который при диаметре наночастиц менее 3 нм локализуется в запрещённой зоне нанокристаллов кремния [2]. На сегодняшний день существует достаточно много методов синтеза кремниевых наночастиц с интенсивной красной и инфракрасной люминесценцией [3–5]. Одним из наиболее практичных является метод химического синтеза Si-KT из монооксида кремния [6–8], использованный в настоящей

работе. К сожалению, квантовый выход фотолюминесценции Si-KT пока ещё довольно низок, и безызлучательные механизмы релаксации возбуждённых носителей играют в этом основную роль. Для улучшения оптических свойств наночастиц необходимо глубокое понимание процессов, ответственных за уменьшение эффективности люминесценции. Метод фемтосекундной спектроскопии поглощения позволяет получить информацию о первичных безызлучательных каналах релаксации фото-возбуждения, протекающих на фемто- и пикосекундных временах, а управляемая инженерия наночастиц даёт возможность изготавливать их контролируемым образом для проверки того или иного механизма.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование зависимости скорости релаксации возбуждённых носителей в Si-KT от наличия в них дефектных кислородных уровней. Для этого методом широкополосной фемтосекундной спектроскопии изучены процессы возбуждения и релаксации носителей заряда в двух формах гидрофильных Si-KT с одинаковым кристаллическим ядром: люминесцирующих, пассивированных дейтерием и окисленных в полностью дейтерированном диметилсульфоксиде (DMSO-D<sub>6</sub>), и нелюминесцирующих, пассивированных водородом и окисленных в диметилсульфоксиде (DMSO).

## 2. Эксперимент

Нанокристаллическое ядро Si, использованное в синтезе исследуемых гидрофильных форм Si-KT, было получено при термическом отжиге монооксида кремния [6–8] при 400 °С. Средний диаметр кремниевых ядер наночастиц составил  $2.5 \pm 0.5$  нм (измерение осуществлялось по малоугловому рентгеновскому рассеянию [8]). Размер ядер практически не зависел от температуры отжига SiO<sub>2</sub>, пока последняя не превышала 900 °С. Золи гидрофильного нанокремния синтезировались по методике, описанной в [7],

**В.О.Компанец, С.В.Чекалин.** Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: kompanetsvo@isan.troitsk.ru, chekalin@isan.troitsk.ru

**С.Г.Дорофеев.** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: dorofeev\_sg@mail.ru

**Н.Н.Кононов.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nnk@kapella.gpi.ru

**П.Ю.Барзилович.** Институт проблем химической физики РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1; e-mail: bpy@icp.ac.ru

**А.А.Ищенко.** Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Россия, 119579 Москва, просп. Вернадского, 86; e-mail: aischenko@yasenevo.ru

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г., после доработки – 20 марта 2014 г.

за следующими исключениями: травление SiO-оболочки, окружающей Si-ядро после отжига, производилось дейтероплавиновой кислотой (раствор DF в D<sub>2</sub>O) для получения дейтерированной формы D-Si-KT и плавиновой кислотой (HF) – для получения не содержащей дейтерия H-Si-KT. Для первичной отмывки от кислот использовались соответственно D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Для окончательной отмывки и осушки растворители с подвижным водородом (метанол и ацетон) были заменены тетрагидрофураном, абсолютизированным кипячением над металлическим натрием и затем перегнанным. Выделенные длительным центрифугированием наночастицы растворялись соответственно в DMSO-D<sub>6</sub> и DMSO. При этом поверхностные группы Si-D и Si-H окислялись диметилсульфоксидом до Si-OD и Si-OH, и частицы становились гидрофильными. Для получения DF был изготовлен четырёхкамерный тефлоновый реактор, в котором кислоту получали из дейтеросерной кислоты с избытком сухого мелкого порошка фторида кальция в протоке сухого аргона по методике работы [9].

Линейные спектры поглощения и спектры люминесценции полученных образцов H-Si-KT и D-Si-KT приведены на рис. 1. Поглощение в области 350–550 нм определяется Si-ядром и совпадает для обеих форм нанокремния. Расчётная ширина запрещённой зоны для наночастиц размером 2.5 нм, определяемая по методике [8], составляет 2.4 эВ. Люминесценция D-Si-KT была зарегистрирована уже на второй неделе после синтеза, тогда как для H-Si-KT она практически отсутствовала (рис. 1). Отметим, что при пассивном окислении кислородом воздуха фотолюминесценция недейтерированных зольей нанокремния в DMSO обычно достигает максимального значения лишь через несколько месяцев, тогда как дейтерированные образцы окисляются гораздо быстрее. По-видимому, это связано, прежде всего, с меньшей концентрацией ионов D<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в зольях дейтерированных образцов по сравнению с концентрацией H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в зольях недейтерированных образцов Si-KT, поскольку константа диссоциации D<sub>2</sub>O ( $-\lg K_d = 14.7$ ,  $T = 298$  K) меньше константы диссоциации H<sub>2</sub>O ( $-\lg K_d = 14.0$ ,  $T = 298$  K). Известно, что увеличение pH (pD) существенно увеличивает скорость окисления Si-D(H)-групп на поверхности наночастицы.

Для регистрации фотоиндуцированного изменения поглощения применялась схема возбуждения–зондиро-

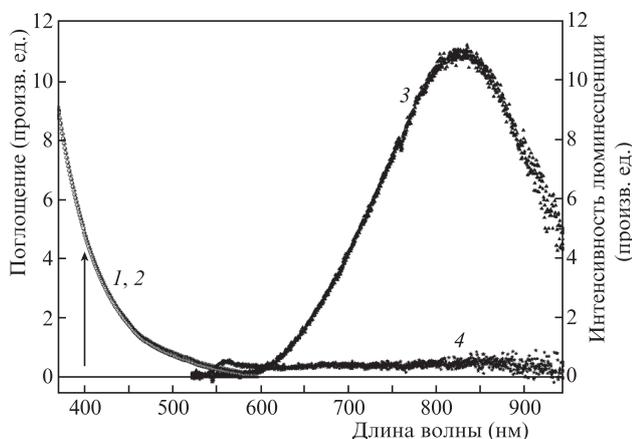


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3, 4) дейтерированных D-Si-KT (1, 3) и пассивированных водородом H-Si-KT (2, 4) зольей нанокремния, полученные через 11 суток после синтеза. Стрелкой показана длина волны возбуждения в эксперименте.

вания [10], в которой использовались генерируемые на титан-сапфировом лазере фемтосекундные импульсы с частотой следования 1 кГц [11]. С помощью светоделительной пластинки излучение разделялось на два пучка (возбуждающий и зондирующий), один из которых проходил через оптическую линию задержки. Для возбуждения образца импульс основного излучения преобразовывался во вторую гармонику (400 нм, ~100 фс). Для зондирования излучение с  $\lambda = 800$  нм преобразовывалось в кювете с водой в широкополосный импульс суперконтинуума, после чего разделялось на два одинаковых пучка: сигнальный  $I_s$ , проходящий через область возбуждения образца, и опорный  $I_r$ , проходящий через образец вне зоны возбуждения. Оба зондирующих пучка фокусировались в образец и после прохождения через него направлялись в решёточный монохроматор. Затем их спектры регистрировались двумя диодными линейками, и для каждой длины волны вычислялся сигнал разностного поглощения, определяемый как отрицательный логарифм отношений  $I_{s^*}/I_s$  и  $I_{r^*}/I_r$  (звездочкой обозначен сигнал, регистрируемый в присутствии возбуждения). Для получения сигналов с возбуждением и без возбуждения излучение модулировалось прерывателем с частотой 500 Гц. При обработке данных учитывалось дисперсионное расплывание широкополосного импульса зондирования (так называемый чирп), а также вклад в сигнал чистого растворителя, не содержащего наночастиц, и окон кварцевой кюветы.

Золи исследуемых Si-KT помещались в кварцевую кювету толщиной 1 мм и объемом ~1 см<sup>3</sup>, которая вращалась для предотвращения деградации образца. Плотность энергии возбуждения была равна ~1 мДж/см<sup>2</sup> при энергии кванта 3.1 эВ. Поглощение на длине волны возбуждения составляло 50%, что соответствовало примерно одному поглощённому кванту на наночастицу при их концентрации  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены полученные в экспериментах разностные спектры поглощения образцов в диапазоне 1.8–2.9 эВ (а, б), а также их динамика на трёх длинах волн (в, г) после возбуждения импульсом длительностью 100 фс с энергией кванта 3.1 эВ. Наблюдаемое различие спектральной динамики связано с пассивацией кремниевого ядра кислородом и с появлением в энергетическом спектре D-Si-KT с размером около 2.5 нм состояний автолокализованного экситона (АЭ), ответственных за эффективную красную люминесценцию [12]. При пассивации водородом (в H-Si-KT) таких состояний не возникает, и образцы не люминесцируют в красной области. Известно, что люминесценция возникает в результате быстрого захвата носителей заряда в состояния АЭ в процессе электрон-фононной релаксации из возбуждённых состояний кремниевого ядра (в литературе они называются уровнями свободных электронов) [13]. В наших экспериментах носители возбуждались на достаточно высоколежащие энергетические уровни ядра, с которых релаксировали ко дну зоны проводимости.

В отсутствие кислородных дефектов, образующих АЭ-состояния, возбуждённые электроны релаксируют на дно зоны проводимости, где пребывают бесконечно долго (во временных масштабах нашего эксперимента, ограниченных  $10^{-10}$  с). Из данных рис. 2, а, б видно, что наведённое

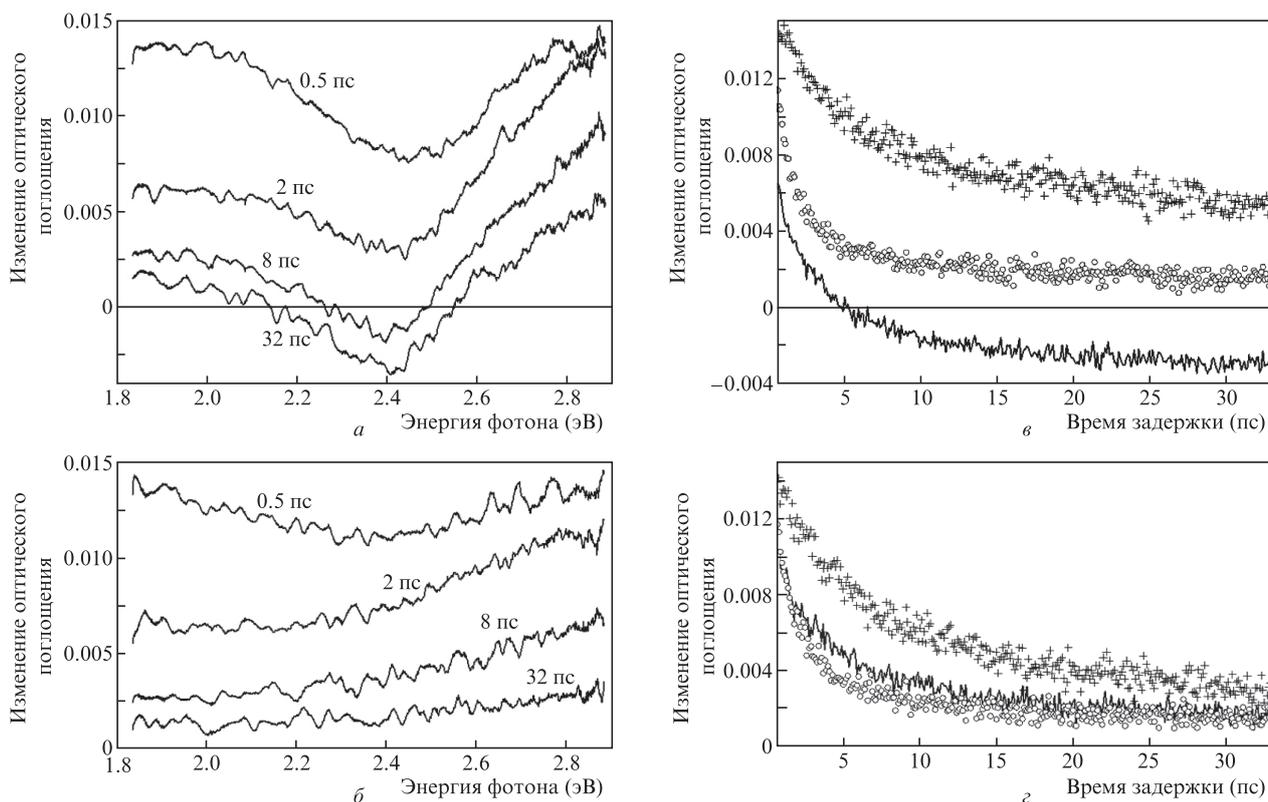


Рис.2. Спектры (*a, б*) и динамика (*в, г*) наведённого поглощения пассивированных водородом H-Si-KT (*a, в*) и дейтерием D-Si-KT (*б, г*) зольей нанокремния при возбуждении с энергией кванта 3.1 эВ. Времена задержки между импульсами возбуждения и зондирования приведены на рис. *a, б*. Динамика поглощения показана для зондирования с энергией кванта 2.85 эВ (крестики), 1.85 эВ (кружки) и 2.4 эВ (сплошная кривая).

поглощение H-Si-KT в спектральной области вблизи 2.4 эВ (ширина запрещённой зоны) релаксирует в долгоживущие состояния с отрицательными значениями. Учитывая, что измеряемое наведённое поглощение пропорционально разности поглощения возбуждённых носителей и линейного поглощения образца, сильно спадающего для длин волн более 600 нм (см. рис.1), можно заключить, что в этой области поглощение возбуждённых носителей становится меньше линейного. Это согласуется с выводами [13] о том, что поглощение свободных носителей достаточно хорошо описывается теорией Друде, в соответствии с которой зависимость сечения поглощения от длины волны является квадратичной [14]. Принимая во внимание увеличение плотности состояний с увеличением энергии носителей в зоне проводимости для квантоворазмерных наночастиц [15], можно предполагать, что с ростом энергии носителей их поглощение будет существенно расти с уменьшением энергии кванта [13]. Исходя из этих соображений мы относим наведённое поглощение носителей в ИК диапазоне главным образом к высоковозбуждённым состояниям, по мере релаксации которых ко дну зоны увеличивается доля наведённого поглощения в видимой области. В связи с этим динамику спектральных изменений в длинноволновой области, наблюдаемую в экспериментах по возбуждению-зондированию, мы связываем с релаксацией возбуждённых носителей вдали от дна зоны, тогда как изменения в более коротковолновой области зондирования отражают поведение носителей вблизи её дна.

Следует отметить, что, в отличие от экспериментов [13], где существенную роль в наблюдаемой релаксации играли оже-рекомбинация и другие эффекты, связанные с вы-

сокой концентрацией Si-KT в исследованных образцах, наши эксперименты проводились при концентрациях, на три порядка меньших, и при поглощении не более одного кванта на Si-KT. Поэтому основным каналом релаксации свободных носителей следует считать электрон-фононную релаксацию, немонотонность которой связана с разбросом размеров Si-KT в образце (это относится только к Si-KT, не содержащим АЭ-состояний). Динамика наведённого поглощения, измеренная на разных длинах волн (рис.2, *в, г*), свидетельствует о том, что этот процесс идёт гораздо быстрее вдали от дна зоны (при энергии зондирования 1.85 эВ наименьшее время в приближении тремя экспонентами составляет 1 пс), чем вблизи дна зоны (при энергии зондирования 2.85 эВ это время равно 5 пс).

Поскольку в обоих исследованных типах образцов ядра были одинаковы, то динамики возбуждения и первоначальной стадии релаксации в них совпадали. Это подтверждается идентичностью данных, полученных при зондировании в длинноволновой области (динамика наведённого поглощения на 1.85 эВ на рис.2). В образцах без АЭ-состояний происходит полная электрон-фононная релаксация свободных носителей, в результате чего электроны попадают на дно зоны проводимости. При этом разностный спектр «выцветает» вблизи длин волн, соответствующих ширине запрещённой зоны (см. рис.2), поскольку поглощение возбуждённых носителей меньше исходного. При наличии дефекта носители на каком-то этапе релаксации могут быстро захватиться в АЭ-состояния, не дойдя до дна зоны проводимости, что отражается в замедлении релаксации в этих образцах в коротковолновом диапазоне по сравнению с нелюминесцирующими образцами (динамика наведённого поглощения на 2.85 эВ на рис.2). Характерная

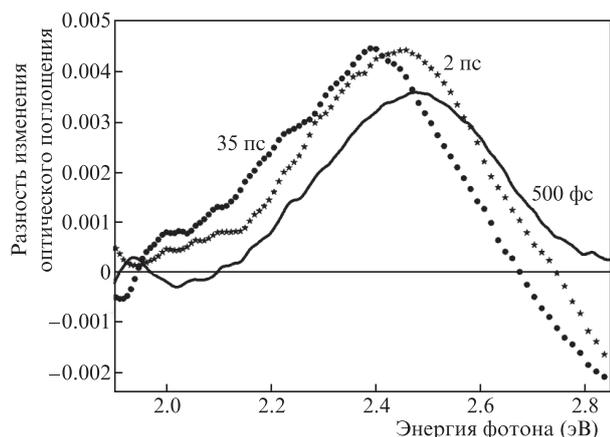


Рис.3. Разность спектров наведённого поглощения для двух типов наночастиц при различных временах задержки.

скорость захвата, оцененная в [13] в  $10^{10}–10^{12} \text{ с}^{-1}$ , оказалась в наших экспериментах существенно больше.

Поскольку динамика релаксации наведённого поглощения на 1.85 эВ совпадает для обоих образцов без какой-либо подгонки (рис.2), можно заключить, что число возбуждённых носителей также одинаково. Поэтому разность спектров наведённого поглощения люминесцирующего и нелюминесцирующего образцов может дать дополнительную информацию о деталях процесса захвата носителей в автолокализованные состояния. Результат такой процедуры, проведённой для нескольких значений задержки, представлен на рис.3. Видно, что в длинноволновой части, характеризующей, как уже говорилось выше, высоковозбуждённые носители в зоне проводимости, полученная разность близка к нулю, что ещё раз подтверждает вывод об идентичности процессов, происходящих с носителями вдали от дна зоны, в обоих образцах. Возникшее уже при задержке 0.5 пс поглощение вблизи 2.48 эВ мы связываем с обнаруженным в [16] поглощением со дна дефектного метастабильного состояния, определяемым энергией его оптической ионизации.

Из этого можно заключить, что за столь короткое время электроны успели не только захватиться, но и релаксировать на дно зоны АЭ. Сдвиг этой полосы поглощения в сторону меньших энергий, наблюдаемый при увеличении задержки (рис.3), объясняется заполнением дна зоны АЭ носителями. Природа появления отрицательного сигнала на коротковолновом краю неясна, но её можно связать с вычетом вклада поглощения электронов вблизи дна зоны проводимости, которые в образцах с захваченными в АЭ-состояния носителями отсутствуют.

#### 4. Заключение

Исследование сверхбыстрой спектрально-временной динамики наведённого поглощения при широкополосном фемтосекундном зондировании позволило проследить

динамику релаксации возбуждённых носителей в двух формах кремниевых наночастиц, имеющих одинаковое кристаллическое ядро размером 2.5 нм. Обнаружены существенные различия в сверхбыстрой спектрально-временной динамике наведённого поглощения дейтерированной и недейтерированной форм Si-КТ в диапазоне энергий, соответствующих расчётной ширине запрещённой зоны наночастиц. Наблюдаемое различие связано со значительным увеличением скорости окисления кремния на поверхности дейтерированных образцов по сравнению с недейтерированными и, как следствие, с увеличением числа активных центров фотолюминесценции на поверхности наночастиц.

В образцах с энергетическими состояниями АЭ, ответственными за люминесценцию в красной области спектра, времена захвата носителей на эти уровни и релаксации в основное состояние лежат в фемтосекундном диапазоне. В образцах без АЭ-состояний возбуждённые носители релаксируют на дно зоны проводимости за характерное время в несколько пикосекунд.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-02-00840-а и 13-02-12407-ОФИ\_м2 и программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения».

1. Dohnalova K., Poddubny A.N., Prokofiev A.A., de Boer W.D.A.M., Umesh C.P., Paulusse J.M.J., Zuilhof H., Gregorkiewicz T. *Light Sci. Appl.*, **2**, e47 (2013).
2. Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 197 (1999).
3. Canham L.T. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
4. Kumar V. (Ed.) *Nanosilicon* (Amsterdam: Elsevier, 2008).
5. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М.: Физматлит, 2012).
6. Dorofeev S.G., Kononov N.N., Fetisov G.V., Ischenko A.A., Liaw D.J. *Nanotekhnika*, **3**, 3 (2010).
7. Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ischenko A.A. *Nanotekhnika*, **1**, 62 (2012).
8. Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Fetisov G.V. *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 718 (2012).
9. Брауэр Г. (Ред.). *Руководство по неорганическому синтезу* (М.: Мир, 1985, т. 1, с. 165).
10. Летохов В.С., Матвеев Ю.А., Шарков А.В. и др. *Лазерная пико-секундная спектроскопия и фотохимия биомолекул* (М.: Наука, 1987).
11. Чекалин С.В. *ВФН*, **176**, 657 (2006).
12. Allan G., Delerue C., Lannoo M. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2961 (1996).
13. De Boer W.D.A.M., de Jong E.M.L.D., Timmerman D., Gregorkiewicz T., Zhang H., Buma W.J., Poddubny A.N., Prokofiev A.A., Yassievich I.N. *Phys. Rev. B*, **88**, 155304 (2013).
14. Smith R.A. *Semiconductors* (New York: Cambridge Univ. Press, 1959).
15. Гусев О.Б., Поддубный А.Н., Прокофьев А.А., Яссиевич И.Н. *Физика и техника полупроводников*, **47** (2), 147 (2013).
16. De Boer W.D.A.M., Timmerman D., Gregorkiewicz T., Zhang H., Buma W.J., Poddubny A.N., Prokofiev A.A., Yassievich I.N. *Phys. Rev. B*, **85**, 161409(R) (2012).