

УДК 535.373, 538.958

Карлаш А.Ю., к.ф.-м.н.

Еволюція кінетики фотолюмінесценції в композитних зразках $arSiO_x/nc-Si$ в процесі старіння

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т. Глушкова 4 д,
e-mail: anna_karlash@ukr.net

A.Yu.Karlash, Ph.D.

The evolution of PL relaxation processes under aging of $arSiO_x/nc-Si$ nanocomposites

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 83000, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: anna_karlash@ukr.net

В роботі проведено дослідження кінетики фотолюмінесценції пресованих композитних зразків на основі нанокремнію в матриці аерогелю кремнезему $nc-Si/arSiO_x$. Проведено розрахунок характерних часів згасання ФЛ та дисперсійного фактору для свіжовиготовлених зразків та після зберігання в атмосферних умовах. Показано, що еволюція кінетики ФЛ в зразках $nc-Si/arSiO_x$ обумовлюється формуванням інтерфейсних пасткових станів на межі нанокристаліт-оксидна матриця.

Ключові слова: нанокompозити, релаксація, фотолюмінесценція

In this work the evolution of PL decay kinetic has been investigated using PL lifetime spectroscopy for $nc-Si/arSiO_x$ nanocomposites as prepared and after aging at ambient conditions. It was observed that for freshly prepared composites the PL kinetics was described by the single exponential law, whereas for aged samples PL kinetics transforms by adding the stretched exponential term to the single exponential law: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1)^\beta + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. The characteristic PL lifetimes as well as dispersion factor β were calculated for $nc-Si/arSiO_x$ samples formed at different pressures (10.7, 13.3 and 16.6 MPa). It was observed that the prolongation of storage time results in increasing of the lifetime τ_1 and τ_2 and decreasing of dispersion factor β . The decreasing of dispersion factor as well as increasing of PL lifetimes during aging at ambient conditions is caused by the formation of interfacial $nc-Si/arSiO_x$ re trapping states that are responsible for radiative recombination processes, as a result, the integrated PL intensity essentially increases.

Key Words: nanocomposites, relaxation, photoluminescence.

Статтю представив д.ф.-м.н. Скришевський В.А.

Вступ

Ефективним методом стабілізації світловипромінюючих властивостей нанокремнію є створення композитних матеріалів $nc-Si/SiO_x$. [1,2]. В таких матеріалах кремнієві наночастинки є інкорпорованими в діелектричне оточення, яке перешкоджає процесам деградації їх люмінесцентних властивостей, сприяючи пасивації поверхні кристаліту та виключаючи з рекомбінаційного процесу канали безвипромінювальної рекомбінації, такі як обірвані зв'язки та дефектні центри. При цьому суттєво зростає квантовий вихід ФЛ. Так, в роботі [2] для пресованих композитних зразків на основі нанокремнію в матриці аерогелю кремнезему ($nc-Si/arSiO_x$) нами було отримане зростання інтегральної інтенсивності ФЛ більше, ніж на порядок, після витримки зразків в атмосферних умовах протягом тривалого часу.

Така поведінка зразків обумовлена, в основному, пригніченням центрів безвипромінювальної рекомбінації внаслідок формування інтерфейсних $nc-Si/SiO_x$ станів на межі нанокристаліт-оксидна матриця.

Створення поруватих композитів на основі нанокремнію в кремній-оксидній матриці дозволяє отримати люмінесцентний матеріал з високим ступенем поруватості та великою питомою площею поверхні, що відкриває широкі можливості практичного застосування, наприклад, в якості трансдюсерів при створенні хімічних сенсорів з оптичною або електричною адресацією [3]. В даній роботі представлено результати експериментальних досліджень кінетики ФЛ для пресованих композитних матеріалів $nc-Si/arSiO_x$. Проаналізовано еволюцію релаксаційних процесів під час витримки зразків в атмосферних умовах, запропоновано можливі механізми, що

Динаміка згасання ФЛ нанокompозиту nc-Si/arSiO_x в процесі окиснення.

Час після збудження ФЛ t, μs	Пік 1 λ, nm/Δλ, nm			Пік 2 λ, nm/Δλ, nm		
	свіжий	окиснений 1 міс	окиснений 2 міс	свіжий	окиснений 1 міс	окиснений 2 міс
30	599 / 77	583 / 63	603 / 91	666 / 61	621 / 106	677 / 61
75	596 / 71	585 / 74	603 / 89	660 / 71	640 / 95	679 / 68
100	595 / 69	585 / 74	603 / 88	659 / 71	642 / 93	679 / 70
150	597 / 71	598 / 80	603 / 88	657 / 77	667 / 76	679 / 72

пояснюють зміни в рекомбінаційних процесах під час окиснення зразків.

Матеріали і методи

В роботі досліджувались пресовані композитні зразки на основі прошкоподібного аерогелю кремнезему (ar-SiO_x) та нанокристалічного кремнію (nc-Si). Спосіб виготовлення зразків детально описано в роботах [1-3].

Для дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) було використано техніку аналогової реєстрації кінетики ФЛ при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 350 – 750 нм [1,2,4]. Збудження ФЛ здійснювалось за допомогою азотного лазера (λ=337 нм, f=100 Гц, τ=8 нс, p=20 мВт). Для реєстрації емісійних спектрів використано монохроматор MS2004 SOLAR ТП, фотопомножувач НАМАМАТСУ С6270 та аналогово-цифровий перетворювач (робочий режим до 1 ГГц). Для відновлення сигналу затухання ФЛ проводилась деконволюція сигналу на виході з підсилювача. Для успішного здійснення операції деконволюції в схемі використано підсилювач з широкою смугою пропускання та АЦП з частотою вибірки 1МГц і вище.

Проведено дослідження кінетики ФЛ для зразків nc-Si/arSiO_x свіжовиготовлених та після зберігання в атмосферних умовах протягом визначеного часу.

Результати та їх обговорення.

Аналіз кінетики ФЛ дозволяє робити більш точні висновки як щодо процесів утворення дефектних станів в забороненій зоні внаслідок окиснення досліджуваного матеріалу, так і щодо динаміки випромінювальних та безвипромінювальних переходів у досліджуваних матеріалах. Характерна кінетика ФЛ приведена на рис. 1 для свіжо виготовленого та витриманого в атмосферних умовах протягом 2 місяців нанокompозиту nc-Si/arSiO_x.

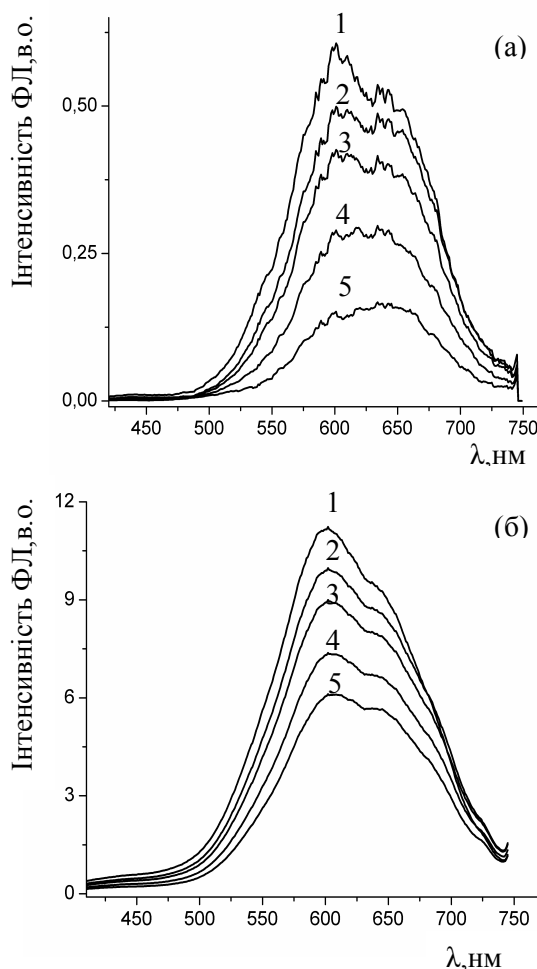


Рис. 1 Кінетика ФЛ композиту nc-Si/arSiO_x, пресованого під тиском 6 т, щойно виготовленого (а) та окисненого в атмосферних умовах протягом 60 діб (б); сигнал ФЛ записано через: 1 – 30 μs, 2 - 75 μs, 3 – 100 μs, 4 – 150 μs, 5 – 200 μs після збудження лазерним імпульсом.

Для свіжо виготовленого зразка кінетика затухання ФЛ характеризується асиметрією з перерозподілом відносної інтенсивності основних максимумів (рис. 1,а), тоді як після тривалої витримки в атмосферних умовах зразок демонструє симетричне затухання в усьому діапазоні довжин хвиль (рис. 1,б). Для аналізу

Таблиця 2

Розраховані значення часу згасання ФЛ та дисперсійного фактору β для композитів nc-Si/SiO_x свіжо виготовлених та витриманих при атмосферних умовах

Формуючий тиск:	Час згасання ФЛ, τ_1 / τ_2 μs			Дисперсійний фактор β		
	свіжий	окиснений 1 міс	окиснений 2 міс	свіжий	окиснений 1 міс	окиснений 2 міс
10.7 МПа	- / 100	209 / 223	268 / 312	1	0,92	0,82
13.3 МПа	- / 117	158 / 173	287 / 327	1	0,92	0,78
16.6 МПа	- / 106	175 / 182	356 / 302	1	0,9	0,8

кінетики ФЛ було проведено розклад спектрів на гаусові компоненти та проаналізовано еволюцію положення максимумів ФЛ та їх півширини в для різних зразків. У таблиці 1 приведено розраховані значення положення та напівширини гаусових компонент спектрів ФЛ, в залежності від часу окиснення зразків.

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що у випадку свіжих зразків кінетика затухання ФЛ характеризується асиметрією зі зсувом положення обох максимумів в область менших довжин хвиль, при цьому відбувається перерозподіл відносного вкладу піків на користь довгохвильової компоненти спектра. Отже, для свіжих зразків час життя ФЛ збільшується при збільшенні довжини хвилі. Натомість для витриманих протягом 2 міс в атмосферних умовах зразків темп затухання ФЛ стає однаковим в усьому діапазоні довжин хвиль.

Таким чином, в процесі окиснення відбуваються суттєві зміни у кінетиці релаксаційних процесів досліджуваних матеріалів. На рис. 2 приведено криві згасання ФЛ, записані на довжині хвилі 660 нм (1.88 eV) для зразка nc-Si/arSiO_x свіжо виготовленого та після витримки в атмосферних умовах протягом 30 та 60 діб. Для спрощення порівняння даних криві пронормовано на максимальне значення.

Кінетика згасання для свіжовиготовлених зразків (рис. 2, крива 1) підпорядковується закону простої експоненти з характерним часом згасання τ . В процесі окиснення зразків кінетика ФЛ суттєво змінюється: для окиснених зразків залежність $I(t)$ описується сумою двох доданків, перший з яких являє собою просту експоненту, а другий – так звану «затягнуту» експоненту: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, де β – дисперсійний фактор [4], τ_1 та τ_2 – характерні часи згасання ФЛ.

В таблиці 2 наведено розраховані значення часів згасання та дисперсійного фактору для досліджуваних зразків nc-Si/arSiO_x, сформованих при різних тисках (10.7, 13.3 та 16 МПа). Дані отримані на основі кривих згасання ФЛ,

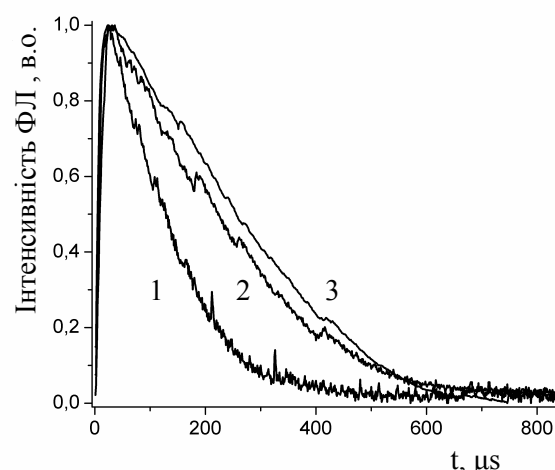


Рис. 2 Нормовані криві згасання ФЛ, записані на довжині хвилі 660 нм для зразка nc-Si/arSiO_x, спресованого під тиском 13,3 МПа: 1 - свіжо виготовлений зразок та після зберігання протягом 2 – 30 діб та 3 – 60 діб.

записаних на довжині хвилі 660 нм. Відмічено, що пролонгація часу витримки зразків при атмосферних умовах викликає зростання характерних часів τ_1 та τ_2 від 100 μs до 300 μs , одночасно з цим дисперсійний фактор зменшується від 1.0 до 0.78 – 0.82.

Закон Кольрауша-Вільямса-Ваттса, або «затягнута» експонента характеризує кінетику релаксаційних процесів у неупорядкованих та/або низькорозмірних системах [4,5]. Невпорядкованість матеріалу, яка впливає на вигляд кінетики згасання ФЛ, може бути обумовлена: (а) великим розкидом розмірів кремнієвих нанокристалітів; (б) випадковим просторовим оточенням нанокристалітів та (в) структурою їх поверхні [5].

Значення $\beta < 1$ в законі «затягнутої» експоненти відповідає присутності великої кількості елементарних релаксаційних процесів (випромінювальних або безвипромінювальних), що відповідають за емісію на даній довжині хвилі.

Таким чином, «затягнута» експонента може бути представлена як суперпозиція великої кількості одно експонентних функцій. З іншого боку, наявність перехоплюючих станів (trapping states) всередині забороненої зони також обумовлює кінетику спаду ФЛ за законом «затягнутої» експоненти, при цьому наявність неупорядкованості середовища не є необхідним фактором [6]. Враховуючи, що дисперсійний фактор β пов'язаний з густиною пасткових станів, зменшення його значення в процесі окиснення зразків може бути результатом збільшення кількості міжфазних nc-Si/arSiO_x перехоплюючих станів, що відповідають за випромінювальну рекомбінацію. Збільшення кількості таких станів в процесі окиснення одночасно викликати зростання характерного часу релаксації.

Список використаних джерел

- 1 A.Yu.Karlash. Photoluminescence properties of silica aerogel/porous silicon nanocomposites / A.Yu.Karlash, Yu.E.Zakharko, V.A.Skryshevsky, A.I. Tsiganova, G.V. Kuznetsov // *J.Phys.D: Appl. Phys.* – 2010. – №48 – P.335405
- 2 Anna Yu. Karlash. Evolution of visible photoluminescence of Si quantum dots embedded in silicon oxide matrix/ Anna Yu. Karlash, Valeriy A. Skryshevsky Gennady V. Kuznetsov, Vasyl P. Kladko // *J. of Alloys and Compounds.* – 2013. – №577. – P.283-287
- 3 A. Yu. Karlash. Impedance spectroscopy of composites based on porous silicon and silica aerogel for sensor applications/ A. Yu. Karlash, G. V. Kuznetsov, Yu.S. Milovanov, V. A. Skryshevsky// *Functional Materials.* – 2013. – № 20 (1). – P.110-117.
- 4 Q. Guillois. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals/ Q. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G.Ledoux, F. Huisken// *J. of Appl. Phys.* – 2004. – №97. – P.3677-3682
- 5 L. Pavesi. Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon/ L. Pavesi, M. Ceschini// *Phys. Rev. B* – 1993 – №48 – P.17625
- 6 R. Chen. Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids/ R. Chen// *J. of Lumin.* – 2003. – №102-103 – P.510-518

Висновки

В роботі представлено результати експериментальних досліджень кінетики ФЛ для пресованих композитних матеріалів nc-Si/arSiO_x. Проаналізовано еволюцію кінетики ФЛ під час витримки зразків в атмосферних умовах. Показано, що окиснення зразків призводить до зміни закону згасання ФЛ: для окиснених зразків залежність $I(t)$ описується сумою двох доданків, перший з яких являє собою просту експоненту, а другий – так звану «затягнуту» експоненту: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1)^\beta + A_2 \exp(-t/\tau_2)$. Збільшення часу витримки викликає зменшення значення дисперсійного фактору β та зростання характерного часу релаксації τ . Така поведінка кінетики ФЛ може бути обумовлена збільшенням кількості міжфазних nc-Si/arSiO_x перехоплюючих станів, що відповідають за випромінювальну рекомбінацію.

References

1. KARLASH, A., ZAKHARKO, YU., SKRYSHEVSKY, V., TSIGANOVA, A., KUZNETSOV, G. (2010) Photoluminescence properties of silica aerogel/porous silicon nanocomposites, *J.Phys.D: Appl. Phys.*, 48, p.335405
2. KARLASH, A., SKRYSHEVSKY, V., TSIGANOVA, A., KUZNETSOV, G., KLADKO, P. (2013) Evolution of visible photoluminescence of Si quantum dots embedded in silicon oxide matrix, *J. of Alloys and Compounds*, 577, p.283-287
3. KARLASH, A., KUZNETSOV, G., MILOVANOV, YU., SKRYSHEVSKY, V., (2013) Impedance spectroscopy of composites based on porous silicon and silica aerogel for sensor applications, *Functional Materials*, 20(1), p.110-117
4. GULLOIS, Q., HERLIN-BOIME, N., REYNALD, C., (2004) Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals, *J. of Appl. Phys.*, 97, p.3677-3682
5. PAVEZI, L., CESSINI, M., (1993) Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon, *Phys. Rev. B.*, 48, p.17625
6. CHEN, R., (2003) Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids, *J. of Lumin.*, 102-103, p. 510-518

Надійшла до редколегії 5.09.14