

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 2, Number 300 (2015), 94 – 97

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF POROUS SILICON

K. T. Bazhikov, M. Kurmanseit, A. Abenova, A. Serik

KazNU named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan, e-mail: bajyk@mail.ru

Keywords: porous silicon, photo luminescence, nanocrystal.

Abstract. In this work we considered the features of photoluminescence properties of various structures based on porous silicon, their connection with phase composition of the samples and possible ways of their modify. It shows, that the position peak of PL changes in limits 1.85–2.2 eV in depending of excerpt surface time on atmosphere, of the original technology production and the method surface modification.

УДК 621.395.4:004.438

КЕҮЕКТІ КРЕМНИЙДІҢ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

К. Т. Бажиков, М. Құрмансейіт, А. Абенова, А. Серік

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: кеүекті кремний, фотолюминесценция, нанокристалл.

Аннотация. Бұл мақалада кеүекті кремний негізінде әртурлі құрылымның фотолюминесцентті қасиеттерінің ерекшеліктері, олардың үлгінің фазалық құрамымен байланысты қарастырылған және оларды модификациялаудың мүмкін әдістері көрсетілген. ФЛ шыны 1.85–2.2 әВ аралығында беткі қабатын атмосферада ұстая уақытына байланысты өзгеретін, бастапқы өндіру технологиясы және беткі қабатты модификациялау әдістері көрсетілген.

Кеүекті кремний (ПК) бірегей физика-химиялық сипатты материал болып табылады. Ол көптеген кеүектерден туралы және беткі қабаты жақсы дамыған. Салыстырмалы ауданы – 100 м²-ден 0,1 см³. Кеүектердің көлденең құмасының өлшемі бірнеше нанометрден бірнеше микрометрге дейін жетеді, ал кеүекті қабаттың қалындығы өңдеудің ұзақтығына қарай ондаған микрометрге дейін жетеді [1-4].

Кеүекті кремний (por-Si) құрылымы мен қасиеттері уақыт өтүіне қарай өзгеретін көп фазалы күрделі жүйе болып табылады. Қазіргі кезде заманауи материалтану саласындағы көптеген жұмыстар кеүекті кремнийге, оның сенсорлы, каталитикалық және фотолюминесценциялық қасиеттеріне бола арналған. Кеүекті кремнийдің осы аталған қасиеттерін тұрақтау және өзгерту, сонымен қатар кеүекті кремнийдің незігінде жаңа композитті материалдар құру жеке мәселе болып табылады.

Кремнийдің (Si) монокристалды пластинасының беткі қабатында қалыптасқан кеүекті қабат кремнийдің нанометрлі өлшемдегі кластерлері мен кванттық тізбектерінен тұрады. Олардың беткі қабатының кейбір бөліктері тотыққан, ал кейбір бөліктері сутегінің атомдарымен және гидроксильді топтармен қоршалған.

Қазіргі кезде кеүекті кремнийдің фотолюминесценциясының механизмдері мен үлгілері туралы бірнеше ортақ гипотезалар бар. Ертеден келе жатқан және кең қолданылатын үлгілердің бірі кванттық-өлшемді үлгі болып табылады. Люминесценция Si-H байланыстардың болуының

салдары деп қарастырылатын үлгі бар. Ол байланыстар кеуекті кремнийдің бағандарының сыртында (нано) аморфты қабаттың пайда болу үрдісінде және оның сутектену кезінде құрылады. Фотолюминесценцияның кеуекті кремнийдегі $\text{Si}-\text{SiO}_2$ шекараларының бар болуына байланысты тағы бір үлгісі белгілі. Ол үлгіде фотолюминесценцияның пайда болуына ақауларға толы $\text{Si}-\text{SiO}_x$ шекарасы жауапты деп ұйғарылады. Кеуекті кремнийдің жоғары салыстырмалы беткі қабаты оның едәүір сорбциялық қабілетін қамтамасыз етеді. Ол кеуекті кремнийдің негізінде әртүрлі сенсорларды құру жағынан өте жағымды.

Монокристалды кремнийдегі кеуекті қабат гидрофлорлық қышқылдың негізіндегі спирттік ерітінділерде электрохимиялық өндөу тәсілі арқылы салыстырмалы түрде оңай алынады. Бұл үрдісте кеуектердің, кеуекті қабаттың өлшемі мен терендігін қадағалауға болады (кеуектер алатын көлемнің, кеуекті қабаттың ортақ көлеміне қатынасы), ал электролиттің құрамын өзгертуенде кеуектердің сыртқы қабатының құрамын белгілі деңгейде басқаруға болады. Сонымен қатар, кеуектердің беткі қабатындағы әлсіз кремний-сутегі байланыстардың бар болуы кеуекті кремнийдің қасиеттерінің уақытқа байланысты тұрақсыздығын ескертеді. Кеуекті қабаттың біртіндеп тотығуы $\text{Si}-\text{H}$ байланыстардың бұзылу есебінен және олардың кремний-оттегі байланыстарымен және гидроксильді топтармен алмастырылуы фотолюминесценцияның төмендеуіне алып келеді, материалдың сорбциялық сипаттамасын нашарлатады [2].

Осылан орай соңғы кездері кеуекті кремнийдің беткі қабатын пассивтеу әдістері қарқынды іздеу үстінде. Бұл кеуектердегі беткі қабаттардың құлдырауын басуға мүмкіндік береді. Алайда, кеуекті кремнийдің сыртқы қабатын өзгерту осы материалдың белгілі бір параметрлерін алуға мүмкіндік береді. Ол параметрлер сензорлы құралдарды, сонымен қатар микронды және субмикронды өлшемдегі биологиялық объекттердің – бактерияларды, вирустарды, тіпті ДНК-ның фрагменттерін бекітуде қолданылатын астарларды құру кезінде маңызды. Кеуекті кремнийді ауада сақтау кезінде беткі қабатының құлдырауын болдырмау үшін беткі қабатты пассивтеудің әртүрлі нұсқалары ұсынылған. Ол нұсқалар оттегі ортасында үлгілердің тез тотығуынан, беткі қабатты жінішке металлоксидті және полимерлі пленкамен жабудан тұрады.

Кеуекті кремнийдің беткі қабатын әртүрлі органикалық қосылыстарда өндөу ұсынылған. Онда, авторлардың ойынша, тікелей кеуектердің сыртында, уақытқа қарай тұрақты және материалдың фотолюминесценциялық қасиеттерін нашарлатпайтын $\text{Si}-\text{C}$ байланыстарға толы қабат пайда болады. Сонымен қатар, кеуекті кремнийдің акрилді қышқылда өндөлген нанокристалдарында ұзак уақыт ішінде тұрақты фотолюминесценция қасиеті сақталатыны көрсетілген [3].

Үлгілердің фазалық құрамы эталонды фазалар спектрлер көмегімен және Оже-спектрако-пияны қолдану арқылы экспериментті, ультражұмсақ, ренгенді, эмиссионды $\text{Si L}_{2,3}$ спектрлерді моделдеу арқылы анықталады.

Кеуекті кремний үлгілері балқытылған қышқыл изотропил спирті және сутегі перекисін қолданып, n-типті кремний астарын электрохимиялық жолмен өндөумен алынды. Кеуекті кремний үлгілері атмосферада 1,3,7,14 және 40 күн ұсталды. 1-ден 40-қа дейінгі күн аралығында атмосферада ұсталған үлгілердің табиғи қартаю кезінде ультражұмсақ, ренгенді, эмиссионды USXES (Ultra Soft X-ray Emission Spectroscopy) электроскопия және фотолюминосцентті қасиетті әдісі арқылы үлгілердің эталондық құрылымына зерттеулер жүргізілді. 3d-металды гальваникалық тұндыру [4] сипатталғандай қалыпты процедураға сәйкес бастапқы кеуекті кремний қабатына сәйкес Fe , Co , Ni тұздарының сульфатты сулы ерітінділерімен жүргізілді.

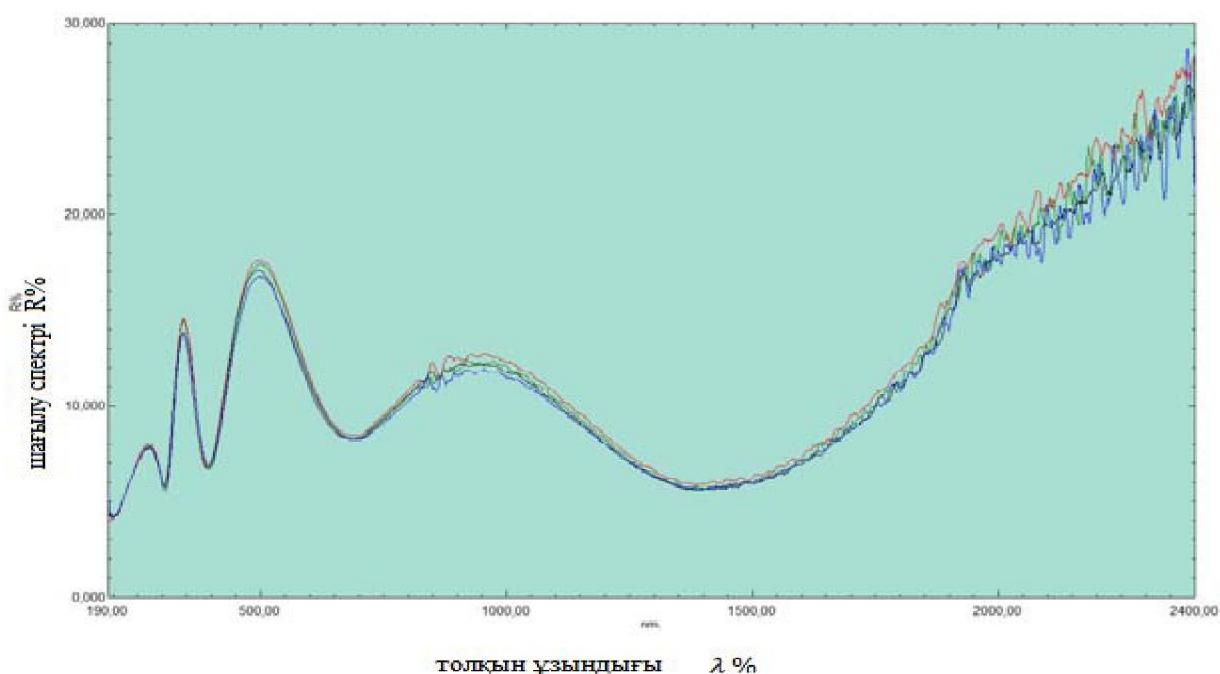
Автоматтالған Shimadzu UV-3600 спектрофотометрінің ASR камерасында (сезімталды спектрлік диапазоны 185-3300 нм) 1мВт қуатпен ұзындығы 340 нм толқын шығаратын газды шаммен 3d-металл/por-Si-дің наноқұрылымдарының фотолюменесценциясы өлшенді. Өлшеу бөлме температурасында жүргізілді.

Кеуекті кремний құрамы мен қасиеті уақыт өте өзгеретін, жеткілікті құрделі көпфазалы жүйе болып табылатыны белгілі. Кристалды кремний кеуекті қабаты (нано түрде) дефектілі SiO_x оксидін, SiO_2 кремнийнің стехиометрикалық оксиді және де аморфты, реттелмеген кремнидің әртүрлі формаларынан тұрады. Үлгіні атмосферада ұстая уақытын ұлғайту соңғысының пайдасына кристалды фаза, аморфты кремний оксиді мен фазалардың коэффициентінің өзгеруіне экелетін кеуекті қабаттың қышқылдануы бақыланады [5].

Жұмыста n типті кеуекті кремнийдің фотолюминесценцилы үлгісінің қарқындылығы және шыны орналасуының, фазалық құрамына тәуелділігі көрсетілген. ФЛ шынының орналасуы 1.85-2,2 эВ арасында, нанокристалдық немесе қандай да бір кремнийдің аморфтық фазасы басымдылығына байланысты өзгеретін анықталды. Үлгілердегі дефектті оксидтер салыстырмалы құрамының өсуі ФЛ қарқындылығының әжептеуір төмендеуіне әкеп соғады. Көрсетілгендей, ферромагнетиктері бар кеуекті кремний негізіндегі нанокомпозиттердің оптикалық қасиеттерін белгілі бір өтпелі метал немесе металдар қоспасын кеуекті кремний матрицасына енгізу жолы арқылы өзгертуге болады. Бұл ақпаратты және метаматериалдарды жазудың жаңа құралдарын құруды осы көзқарастың келешегі бар екеніне қуәландырады.

Жұмыс барысында біз кеуекті кремнийдің электронды құрылымы мен морфологиясын зерттедік. Кеуекті кремний полиакрилді қышқылмен өңдеуге дейінгі және өңделгеннен кейінгі әртүрлі жағдайда электрохимиялық ою арқылы алынды.

Суретте n-тиptі кеуекті кремнийдің 485нм толқын ұзындықтағы қоздыру көзі өсерімен полиакрилді қышқылмен өңдегенге дейінгі және өңделгеннен кейінгі фотолюминесценция (ФЛ) спектрлері көрсетілген. ФЛ спектрлері үлгіні алғаннан кейін 2 аптадан соң тіркелді.



n-тиptі кеуекті кремнийдің (төменгі) және полиакрилді қышқылда өңделгеннен кейінгі (жоғарғы) үлгілердің фотолюминесценция спектрі

n-тиptі кеуекті кремнийдің ФЛ үлгілерінің жолағы құрделі формалы болып келеді. Ол жерде бірқатар ерекшеліктер бар. Ол кеуекті қабаттағы әртүрлі өлшемдердегі люминесценция нанокристалдарымен қатар, беткі қабаттағы сәулелік ФЛ үлгілердің полиакрилдік қышқылда өңделгеннен кейінгі қарқындылығының артуын, дефектті субоксидтің SiO_x -тің SiO_2 дейінгі тотығуы кезіндегі сәулесіз рекомбинация орталықтар санының кемуімен түсіндіруге болады[6].

ПАК-та өңделгенге дейінгі және өңделгеннен кейінгі бірдей өлшемдердегі және формадағы жағдайындағы ФЛ жолақтары, ФЛ өңделген үлгілерінің максимум жағдайы өңделмеген үлгілерге қатысты ұзын толқындарға қарай ығысқан. Бұл дегеніміз, беткі қабатты өңдеудің жоғарғы қабаттағы люминесценция орталықтарына құрделі әсер ететінін көрсетеді.

Қорытынды. Полиакрилді қышқылды (ПАК) су ерітіндісінде кеуекті кремнийді өңдеу, оның фотолюминесцентті қасиеттерін жетілдіру мен өңдеудің өте қызықты әдісі болып табылатыны көрсетілген. Бұл жағдайда кеуекті кремний беткі қабаты полиакрилді қышқылдың өзара әрекеттесуінің екі параллельді механизмі бақыланады. Бұлар кремний оксидінің беткі қабатының тотығуы және беткі қабаттан оксидтің еруі мен алып тастауы. Соңғы нәтижеге әсер ету дәрежесі кеуекті

қабаттың морфологиясы мен бастапқы құрамына тәуелді. Изопропил спирті бар HF ерітіндідегі ерітіндімен өңдеу арқылы алынған кеуекті кремнийдің ФЛ интенсивтілігінің артуы нанокристалдар бетінде дефектілі оксид тотығуы кезінде безызлучательді рекомбинация центрінің санының азаюымен байланысты болуы мүмкін. Ал ФЛ-дің үлгілерде пайда болуы, ДМФА-дан алынған оксидті қабатын алып тастау мен нанокристалды кремнийдің беткі қабатта пайда болуы. Өндөлген және өндөлмеген үлгілердегі ФЛ интенсивтілігі арасындағы қарым-қатынас уақыт өтүіне байланысты сакталады. ПК үлгілері терісінің микрометрлік көлденең өлшемімен фотолюминесценцияны тек ПАК-та өндөлгеннен кейін көрсетеді.

Бұл берілген функционалды наноматериалдардың қазіргі заманғы оптоэлектроникада перспективті қолдануын күэландырады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ленышин А.С., Кашкаров В.М., Голощапов Д.Л., Середин П.В., Полуместная К.А., Мараева Е.В., Солдатенко С.А., Юрakov Ю.А., Домашевская Э.П. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния. Неорганические материалы, 2012. – Т. 48. – № 10. –С. 1-6.
- [2] Н.Е. и др. // Физика и техника полупроводников. Т. 44. – Вып. 1. – С. 82-86. (2010).
- [3] Ленышин А.С., Кашкаров В.М., Турышев С.Ю., Смирнов М.С., Домашевская Э.П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния // Журнал технической физики, 2012. –Т. 82. –Вып 2. – С. 150-152.
- [4] Кашкаров В.М., Ленышин А.С., Попов А.Е. и др. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – №4. – С. 484-490.
- [5] Соцкая Н.В., Макаров С.В., Долгих О.В., Кашкаров В.М., Ленышин А.С., Котлярова Е.А. Модифицирование поверхностей композитов наночастицами металлов // Неорганические материалы, 2010. – Т. 46. – № 11. –С. 1316-1322.
- [6] Ленышин А.С., Кашкаров В.М., Турышев С.Ю., Смирнов М.С., Домашевская Э.П. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния // Журнал технической физики, 2012. –Т. 82. –Вып 2. –С. 150-152.

REFERENCES

- [1] C. Lenshin, B.M. Kashkarov, D.L. Goloshapov, P.V. Seredin, K.A. Polumestnaya, E.V. Maraeva, S.A. Soldatenko, Y.A. Yurakov, E.P. Domashevskaya. The structure and reaction ability of nanopowders. Inorganic materials, 2012, tom 48, № 10, s. 1 – 6. (in Russ.).
- [2] N. E. et al// The physic and technique of semiconductors, t .44, (in Russ.).
- [3] Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Turishev S.Y., Smirnov M. S., Domashevskaya E.P. The influence of natural aging on the photoluminescence of porous silicon. // The magazine of technique physic, 2012, vol. 82, ed 2, p. 150 – 152. (in Russ.).
- [4] V.M Kashkarov, A.S. Lenshin, A.E. Popov et al. The composition and structure of nanoporous silicon layers with galvanic deposition Fe and Co// RAN. The physical seria. – 2008 – vol.72, №4 – p. 484 – 490. (in Russ.).
- [5] N.V. Sotskaya, S.V. Makarov, O.V. Dolgikh, V.M. Kashkarov, A.S. Lenshin, E.A. Kotlyarova. The surface composite modifying with nanoparticles metals. // INORGANIC MATERIALS, 2010, vol.46, №11, p 1316 – 1322. (in Russ.).
- [6] Lenshin A.S., Kashkarov V.M., Turishev S.Y., Smirnov M.S., Domashevskaya E.P. The influence of natural aging to photoluminescence of porous silicon. // The magazine of technique physic, 2012, vol. 82, ed 2, p. 150 – 152. (in Russ.).

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

К. Т. Бажиков, М. Құрмансейіт, А. Абенова, А. Серік

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: пористый кремний, фотолюминесценция, нанокристалл.

Аннотация. В данной работе рассмотрены особенности фотолюминесцентных свойств различных структур на основе пористого кремния, их связь с фазовым составом образцов и предложены возможные способы их модификации. Показано, что положение пика ФЛ меняется в пределах 1.85–2,2 эВ в зависимости от времени выдержки поверхности на атмосфере, исходной технологии изготовления и способа модификации поверхности.

Поступила 17.03.2015 г.