# Особенности и природа полосы фотолюминесценции 890 нм, обнаруженной после низкотемпературного отжига пленок SiO<sub>x</sub>

© Н.А. Власенко<sup>¶</sup>, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Э.Г. Манойлов, П.Ф. Олексенко, Л.И. Велигура, М.А. Мухльо

Институт физики полупроводников им В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 12 апреля 2011 г. Принята к печати 18 апреля 2011 г.)

В спектре фотолюминесценции пленок SiO<sub>x</sub> ( $x \approx 1.3$ ), нанесенных термическим испарением SiO и отожженных на воздухе при 650–1150°С, обнаружена полоса с максимумом при 890 нм. Эта полоса появляется после низкотемпературного (~ 650°С) отжига и имеет следующие особенности: 1) положение ее максимума не изменяется при повышении температуры отжига до 1150°С, а интенсивность при этом возрастает в ~ 100 раз; 2) влияние на ее интенсивность атмосферы отжига (воздух, вакуум), длины волны и плотности мощности возбуждающего света иное, чем для наблюдаемых известных полос в области 600–650 и 700–800 нм; 3) фотолюминесценция затухает вначале быстро, а затем значительно медленнее с соответствующим временем жизни ~ 9 и ~ 70 мкс. Выявленные особенности не согласуются с интерпретацией наблюдавшейся до сих пор фотолюминесценции пленок SiO<sub>x</sub>, а именно: рекомбинационные переходы "зона—дефекты матрицы" и между хвостами зонных состояний, фотолюминесценция нанокластеров Si, внутриионные переходы в примесных редкоземельных ионах. Поэтому рассматривается возможность объяснения полосы 890 нм переходами в локальных центрах с двух- и(или) трех-координированными по кислорода.

### 1. Введение

Фотолюминесценция ( $\Phi \Pi$ ) пленок SiO<sub>x</sub>, связанная с наночастицами кремния, аморфными (na-Si) и кристаллическими (nc-Si), интенсивно исследуется в последние 20 лет [1-6]. Наночастицы Si образуются в матрице SiO<sub>x</sub> после высокотемпературного отжига. При температуре отжига (T<sub>ann</sub>)700-900°С в спектре ФЛ преобладает полоса в области 700-750 нм, которую связывают с na-Si [4,7]. После отжига при 1000-1200°C возникает полоса, максимум которой смещается с  $\sim 800$ до 900-950 нм при повышении T<sub>ann</sub> [4,8,9]. Ее интерпретируют как переходы в nc-Si, размер которых возрастает с 1.5-2 до 4-5 нм. При низких *T*<sub>ann</sub> (400-600°С) наблюдается ФЛ в области 500-600 нм, обусловленная дефектами матрицы [8,9]. Отжиг пленок проводился в большинстве случаев в потоке нейтрального газа (Ar, N<sub>2</sub>). В работе [10] обнаружено изменение спектра и интенсивности  $\Phi \Pi$  пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных при 1150°С в аргоне, после последующего отжига на воздухе при 450°C. До этого отжига в спектре ФЛ имелась широкая несимметричная полоса, которую можно аппроксимировать двумя гауссианами с максимумами при 750 и 880 нм. После низкотемпературного отжига в спектре усиливалась длинноволновая часть полосы и на порядок величины возрастала интенсивность ФЛ. Эти изменения объяснены появлением на поверхности нанокластеров Si рекомбинационно-активных центров  $Si_r NO_v$ .

Недавно нами обнаружена в ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, полученных термическим испарением порошка SiO и отожженных на воздухе при  $650-1150^{\circ}$ C, полоса с максимумом при ~ 890 нм [11]. Положение максимума полосы практически не изменяется с  $T_{\rm ann}$ , а интенсивность возрастает более чем на 2 порядка величины. Эти особенности полосы позволяют предположить, что она обусловлена не наночастицами Si, а дефектами матрицы. Однако природа этих дефектов, очевидно, иная, чем дефектов, ФЛ которых наблюдается в области 500–600 нм после низкотемпературного отжига и исчезает после отжига при  $T_{\rm ann} > 750^{\circ}$ С [7,9].

В данной работе проведены исследования свойств полосы ФЛ 890 нм с целью подтверждения этого предположения и получения дополнительных данных касательно природы соответствующих центров люминесценции. Показано, что выявленные особенности полосы при изменении  $T_{ann}$ , атмосферы отжига, длины волны и плотности мощности излучения, а также в кинетике ее затухания, не согласуются с излучательными переходами, которыми до сих пор объясняли ФЛ пленок SiO<sub>2</sub>. Высказано предположение, что полоса при 890 нм связана с локальными центрами, содержащими двухи(или) трех-координированные ионы Si в матрице SiO<sub>x</sub>. Переходами в таких центрах в последние годы объясняют ФЛ стекол и пленок SiO<sub>2</sub> с небольшим дефицитом кислорода [12–16].

#### 2. Методика эксперимента

Пленки SiO<sub>x</sub> толщиной 500–1000 нм напыляли термическим испарением моноокиси кремния в вакууме  $10^{-4}$  Па на пластины *c*-Si *p*-типа проводимости с сопротивлением 1 Ом · см, нагретые до 150°С. Пленки отжигались на воздухе при температуре в диапазоне 650–1150°С в течение 1 ч. Состав пленок

<sup>¶</sup> E-mail: Vlasenko@isp.kiev.ua

 $(x \approx 1.25 - 1.3)$  определялся по показателю преломления, измеренному эллипсометрическим методом, и спектру поглощения.

ФЛ возбуждалась лазерными диодами с длиной волны 532 и 409 нм и мощностью излучения 30 мВт. Интенсивность возбуждающего излучения варьировалась изменением диаметра фокусируемого на образце пучка от 0.2 до 2 мм и градуированными ослабляющими фильтрами. ФЛ регистрировалась охлаждаемым ФЭУ-62 в области 600–1200 нм. Затухание ФЛ в области 700–900 нм измеряли при возбуждении излучением азотного лазера (длина волны 337 нм, длительность импульса 8 нс) и стробоскопической регистрацией сигнала в режиме счета фотонов. Минимальная ширина строба составляла 250 нс.

## 3. Результаты и обсуждение

Спектр ФЛ исследованных образцов *c*-Si с напыленными пленками SiO<sub>x</sub> при возбуждении лазерным диодом с  $\lambda = 532$  нм приведен на рис. 1. В спектре исходных образцов (кривая *I*) наблюдается полоса с максимумом при ~ 1100 нм, являющаяся краевой ФЛ пластин Si. О такой природе полосы свидетельствуют ее отсутствие в спектре ФЛ пленок, напыленных на стеклянные или кварцевые подложки, и наличие ее в спектре использовавшихся пластин Si *p*-типа. После напыления пленки SiO<sub>x</sub> интенсивность ( $I_{\rm pl}$ ) краевой ФЛ пластины значительно (в 4–5 раз) возрастает. Таким образом, термически напыленные пленки SiO<sub>x</sub> пассивируют поверхность *c*-Si, уменьшая вероятность безызлучательных переходов. Влияние  $T_{\rm ann}$  на краевую ФЛ рассмотрено в [17].

ФЛ пленок SiO<sub>r</sub> практически отсутствует до отжига. После отжига пленок при 650-1150°C интенсивность ФЛ увеличивается тем больше, чем выше T<sub>ann</sub>. В спектре ФЛ четко проявляются две полосы. Максимум коротковолновой полосы смещается с 730-750 нм при  $T_{\rm ann} \le 750^{\circ}{
m C}$  до  $\sim 800\,{
m hm}$  после отжига при  $1000^{\circ}{
m C}$ (см. разложение спектра 5 на рис. 1 на гауссовы компоненты). После отжига при 1150°С максимум этой полосы снова наблюдается при ~750 нм. Положение максимума длинноволновой полосы (~ 890 нм) с учетом ее перекрытия с коротковолновой полосой и краевой ФЛ подложки остается неизменным. Интенсивность этой полосы при всех T<sub>ann</sub> больше, чем коротковолновой полосы. Полуширина коротковолновых полос и полосы 890 нм существенно разная: 0.20 и 0.33 эВ соответственно.

Как отмечалось во введении, полоса с максимумом при 700–750 нм наблюдалась многими исследователями в спектре ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных при  $T_{\rm ann} < 900^{\circ}$ C (см., например, [4,7]). Ее объясняли ФЛ *na*-Si. Именно так следует интерпретировать коротковолновую полосу в спектре ФЛ исследованных пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных при  $T_{\rm ann} \le 750^{\circ}$ C. Это подтверждается результатами исследования спектра комбинационного



**Рис. 1.** Спектр ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, исходных (1) и после отжига на воздухе (2, 4-6) и в вакууме (3),  $T_{ann}$ , град С: 2, 3 — 650; 4 — 750; 5 — 1000; 6 — 1150. Возбуждение излучением с  $\lambda = 532$  нм. Для спектра 5 дано разложение на гауссовы компоненты.

рассеяния света (еще не опубликованными), согласно которым в пленках SiO<sub>x</sub> после отжига при 650°C появляются na-Si. Их количество возрастает при повышении T<sub>ann</sub> до 750°С. Длинноволновое смещение максимума данной полосы после отжига пленок SiO<sub>x</sub> при 1000°C можно объяснить двояко. Во-первых, укрупнением кластеров *a*-Si, как это наблюдалось, например в [18]. Вовторых, известно [9,18], что при  $T_{ann} = 1000^{\circ}$ С в пленках SiO<sub>x</sub> уже образуются мелкие nc-Si (1.5–2 нм), для которых максимум полосы  $\Phi\Pi$  находится при  $\approx 800$  нм. Из спектра комбинационного рассеяния света следует, что в пленках, отожженных при такой температуре, действительно имеются крупные кластеры a-Si, a nc-Si если и есть, то в очень малом количестве. При повышении T<sub>ann</sub> до 1150°С, очевидно, происходит частичное окисление кластеров a-Si из-за увеличения скорости диффузии кислорода из атмосферы воздуха, что



Рис. 2. Спектр ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных на воздухе,  $T_{ann}$ , °C: 1, 2 - 750, 3, 4 - 650; при возбуждении излучением  $\lambda$ , нм: 1 - 532, 2-4 - 409, и плотностью мощности, мВт/мм<sup>2</sup>: 1, 2, 4 - 10, 3 - 1000.

приводит к уменьшению их размера. Поэтому максимум коротковолновой полосы ФЛ после такого отжига снова становится при ~ 750 нм.

Что касается наблюдавшейся нами полосы ФЛ 890 нм, то ее нельзя объяснить люминесценцией крупных nc-Si, т.е. так, как интерпретируют полосу с близким положением максимума (900-920 нм), которая обычно появляется в спектре ФЛ пленок SiO<sub>x</sub> только после отжига при 1100-1200°С [8,9]. При низкотемпературном отжиге пленок nc-Si еще не образуются, а довольно интенсивная полоса 890 нм уже появляется после отжига при 650°С. По той же причине не подходит и интерпретация полосы  $\Phi \Pi \sim 880 \,\mathrm{hm}$  (центры Si<sub>x</sub>NO<sub>y</sub>) на поверхности нанокластеров c-Si), которая наблюдалась в [10] после низкотемпературного отжига пленок  $SiO_x$ , предварительно отожженных при 1150°С. Поэтому данную полосу следует связать с дефектами в матрице SiO<sub>x</sub>, но иными, чем дефекты, полоса ФЛ которых нахолится в области 500-650 нм. Полоса в этой области имеется и в спектре ФЛ исследованных нами пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных при 650°C (рис. 1, кривая 2; рис. 2 кривые 3, 4), и исчезает при больших  $T_{ann}$ .

Для получения дополнительных данных о природе полосы 890 нм исследовали спектр ФЛ пленок SiO<sub>x</sub> при изменении атмосферы отжига (вакуум вместо воздуха), длины волны ( $\lambda$ ) и плотности мощности возбуждающего излучения (P), а также кинетику затухания ФЛ в разных полосах. Из сравнения спектра ФЛ образцов, отожженных на воздухе и в вакууме при  $T_{ann} = 650^{\circ}$ С (рис. 1, кривые 2, 3) видно, что атмосфера отжига не

влияет на интенсивность полосы 890 нм. В то же время полоса  $\Phi \Pi$  дефектов в области 600-650 нм исчезает после отжига в вакууме. Полоса  $\Phi \Pi$ , обусловленная *na*-Si, становится интенсивнее в случае отжига пленок в вакууме. Это объясняется тем, что отжиг в вакууме приводит к увеличению стехиометрического избытка Si, а следовательно и количества *na*-Si, ответственных за полосу 750 нм. Одинаковая интенсивность полосы 890 нм после отжига пленок на воздухе и в вакууме означает, что она отличается по своей природе от полос с максимумом при 750 нм и в области 600-650 нм.

Влияние длины волны и плотности мощности возбуждающего излучения на спектр ФЛ пленок SiO<sub>x</sub> показано на рис. 2. Уменьшение  $\lambda$  с 532 до 409 нм не изменяет относительную интенсивность полосы 890 нм. Полоса 750 нм значительно усиливается при этом относительно полосы 890 нм. Это объясняется тем, что коэффициент поглощения при 409 нм больше, чем при 532 нм для *na*-Si. Зависимость интенсивности ФЛ от *P* близка к линейной для обеих полос. Однако при сильном увеличении плотности мощности излучения (~ 100 раз) полоса 890 нм усиливается больше, чем полосы *na*-Si и дефектов в области 600–650 нм. Это является еще одним подтверждением иной природы полосы 890 нм.

Существенное различие выявлено и в кинетике затухания ФЛ в разных полосах. Затухание ФЛ дефектов в полосе 600-650 нм быстрое с временем жизни  $\tau$ , меньшим сотни нс. Поэтому его кинетику не удалось измерить из-за технических ограничений использовавшейся установки. Затухание в полосе na-Si измеряли в ее коротковолновой части ( $\lambda = 700$  нм) из-за сильного перекрытия с полосой 890 нм. Измерения проведены на образце с пленкой  $SiO_x$ , отожженной при 750°С. Излучение в этой полосе затухает почти экспоненциально, уменьшаясь в ~ 100 раз в первые 10 мкс (рис. 3, кривая 1), соответствующее  $\tau$  равно 2–4 мкс. Исследование затухания в полосе 890 нм проводили на образце, отожженном при 1000°С, для которого интенсивность полосы наибольшая. Поскольку спектр этого образца состоит из двух сильно перекрывающихся полос с максимумами 800 и 890 нм (рис. 1, кривая 5), измерения проводили при нескольких длинах волн в диапазоне 700-890 нм. Их результаты приведены на рис. 3. При  $\lambda = 700$  нм излучение, которое на  $\sim 90\%$  обусловлено полосой 800 нм, ослабляется в первые 20 мкс со скоростью, близкой к скорости затухания полосы na-Si  $(\tau \approx 4 \,\mathrm{Mkc})$ . Практически одинаковая кинетика затухания на начальном участке для полос 750 и 800 нм подтверждает, что обе полосы обусловлены переходами в наночастицах Si. Соответствующее значение  $\tau$ согласуется с известными данными [20]. Однако в затухании излучения при  $\lambda = 700$  нм для полосы 800 нм после сильного начального уменьшения (на 2 порядка величины) наблюдается значительно более медленный экспоненциальный участок. Аналогичный участок наблюдается и в затухании, измеренном при больших  $\lambda$ , вплоть до 890 нм (рис. 3, кривые 3-5). Интенсивность



Рис. 3. Затухание излучения при разных  $\lambda$  в спектре ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>, отоженных при 1 - 750 и  $(2-5) - 1000^{\circ}$ С:  $\lambda$ , нм: 1, 2 - 700, 3 - 750, 4 - 800, 5 - 890.

излучения на нем становится тем больше, чем ближе  $\lambda$ к максимуму полосы 890 нм. Это означает, что медленный участок присущ излучению именно в этой полосе. Время жизни, найденное из затухания на этом участке, равно 65–70 мкс. Для  $\lambda = 700$  и 890 нм наблюдается и некоторое изменение на начальном быстром участке, а именно: он заканчивается при большей интенсивности ФЛ и соответствующее ему значение  $\tau$  увеличивается до ~ 9 мкс. Таким образом, вышеприведенный результат свидетельствует о существенно разной кинетике затухания в полосе 890 нм и в полосах наночастиц Si. Для излучения в полосе 890 нм выявлено наличие двух процессов с разной кинетикой — быстрого ( $\tau \approx 9$  мкс) и медленного ( $\tau \approx 70$  мкс).

При рассмотрении природы полосы 890 нм следует учесть всю совокупность выявленных ее особенностей: появление после отжига при низких температурах, сильное увеличение интенсивности без изменения спектрального положения максимума при повышении  $T_{ann}$  до 1150°С, отсутствие влияния атмосферы отжига (воздух, вакуум) при  $T_{ann} = 650$ °С и длины волны возбуждающего света, наличие медленного затухания с  $\tau = 65-70$  мкс. Эти особенности не согласуются с излучательными переходами, которыми до сих пор объясняли ФЛ, наблюдавшуюся в пленках SiO<sub>x</sub>, а именно: рекомбинационные переходы "зона-дефект матрицы" [7,8] и между хвостами зонных состояний [21], переходы в нанокластерах Si [1–6] и в ионах примесных редкоземельных элементов, например в Er<sup>3+</sup> [7].

Внутриионные переходы возможны, в принципе, не только в незаполенных *d*- и *f*-оболочках, но и в случае элементов с незаполненной *p*-оболочкой, которые могут иметь разную валентность в соединениях. Такими элементами являются, в частности, C, Si, Ge, Sn. Из-за особенностей электронных конфигураций *s*и *p*-оболочек (по два электрона на каждой из них) они могут находиться в соединениях в виде ионов с валентностью от 4 до 1. Так, известны окислы, в которых эти элементы находятся в четырех- или двухвалентных состояниях (CO<sub>2</sub> и CO, SiO<sub>2</sub> и SiO, GeO<sub>2</sub> и GeO, SnO<sub>2</sub> и SnO). В пленках SiO<sub>x</sub>, согласно теоретическим расчетам и экспериментальным исследованиям электронных состояний (см., например, [12] и ссылки в этой работе), имеется кремний в четырех-, трех-, двух- и одно-координированном состояних, т.е. в виде ионов Si<sup>4+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>2+</sup> и Si<sup>+</sup> в зависимости от числа ионов кислорода в тетраэдрах Si-Si<sub>y</sub>O<sub>4-y</sub> (y = 0, 1, 2, 3 соответственно).

В тетраэдрах с двух- и трех-валентными ионами Si возможны электронные переходы между гибридными орбиталями, образованными из s- и p-атомных орбиталей (АО). Именно с переходами в центрах, содержащих такие ионы, связывают полосы поглощения (7.6 и 5 эВ) и люминесценции (4.4 и 2.7 эВ), которые наблюдаются в аморфных стеклах [13] и пленках SiO<sub>2</sub> [14,15]. Часть исследователей считает, что центром, обусловливающим полосу поглощения 5.0 эВ и ФЛ 4.4 и 2.7 эВ, является двухвалентный дефект =Si (силиленовый центр, т.е. двух-координированный Si с неподеленной парой электронов на гибридной орбитали, образованной преимущественно s-AO [14] и ссылки [22-24] в ней). Однако предлагается и иная модель центра [13], а именно: два соседних тетраэдра SiO<sub>4</sub> с отсутствующим связующим ионом кислорода (≡Si-Si≡), т.е два связанных трех-координированных Si. Этот центр называют "нейтральная вакансия кислорода", хотя электронные переходы в нем происходят не в самой вакансии, а с участием *s*-электронов спаренных ионов  $Si^{3+}$ . Так, переходом из связующего в антисвязующее состояние этих ионов объясняют полосу поглощения 7.6 эВ ([14] и ссылки [17,18] в ней). В работе [13] обе наблюдавшиеся полосы поглощения интерпретируют как переходы из основного синглетного состояния в возбужденные синглетное и триплетное состояния, а полосу ФЛ 2.7 эВ как переход из триплетного состояния в основное. Переход, обусловливающий полосу поглощения 4.4 эВ, не объясняют. Согласно более поздним публикациям [16], в SiO<sub>2</sub> с дефицитом О имеются оба вышерассмотренных диамагнитных центра.

Аналогичные центры с двух- и трех-координированными ионами Si, очевидно, имеются и в пленках SiO<sub>x</sub>. В составе этих пленок при  $x \approx 1.3$  ионов Si<sup>2+</sup> и Si<sup>3+</sup> много (приблизительно 31 и 38% соответственно [12]). Однако только в небольшой части их переходы могут быть излучательными. Люминесценция возможна, если в этих центрах и в ближайшем их окружении мала вероятность безызлучательных переходов, в частности, нет оборванных связей. Кроме того, при большой концентрации центров происходит концентрационное гашение люминесценции. Поэтому излучающие центры должны быть локальными (уединенными). Энергия излучательных переходов в одинаковых центрах должна быть меньше для пленок SiO<sub>x</sub>, чем для SiO<sub>2</sub>, так как зависит от диэлектрической постоянной матрицы, которая в  $\sim 1.5$  раза больше для пленок SiO<sub>x</sub>. Кроме того, на энергию переходов влияет расстояние между ионами в тетраэдрах, которое в SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>x</sub> несколько отличается.

Таким образом, на основании приведенного выше рассмотрения делается предположительный вывод, что наблюдавшаяся нами полоса 890 нм обусловлена переходами в одном из локальных центров, включающих двухили трех-координированный ион Si. Такая интерпретация позволяет объяснить появление полосы ФЛ 890 нм при низких T<sub>ann</sub> и неизменность положения ее максимума при повышении T<sub>ann</sub>. Сильный рост интенсивности полосы при повышении T<sub>ann</sub> объясняется увеличением количества излучающих центров из-за упорядочения матрицы и ослабления концентрационного гашения вследствие уменьшения доли ионов Si<sup>2+</sup> и Si<sup>3+</sup> при увеличении х [12]. Быстрый участок кинетики затухания этой полосы может быть результатом безызлучательных переходов, обусловленных концентрационным гашением и наличием поблизости тетраэдров с оборванными связями. Медленный же участок в затухании ФЛ  $(\tau \approx 70 \,\mathrm{mkc})$ , вероятнее всего, определяется вероятностью излучательных переходов в самих центрах.

# 4. Заключение

В ходе проведенного исследования подтверждено появление в спектре ФЛ пленок SiO<sub>x</sub> после низкотемпературного отжига (≈ 650°C) полосы с максимумом при 890 нм. Обнаружен ряд особенностей данной полосы по сравнению с другими полосами ФЛ (в области 600-650 и 700-800 нм), которые, согласно принятой в настоящее время интерпретации, связаны с дефектами матрицы и na-Si соответственно. Основными особенностями являются неизменность положения максимума полосы при повышении T<sub>ann</sub> от 650 до 1150°C, которое вызывает рост ее интенсивности более, чем в 100 раз, и проявление в затухании ФЛ двух процессов с быстрой и медленной кинетикой ( $\tau \approx 9$  и 70 мкс соответственно). Кроме того, на интенсивность этой полосы и известных полос по-разному влияет изменение атмосферы отжига (воздух, вакуум), а также длины волны и плотности мощности возбуждающего излучения. Вся совокупность выявленных особенностей не согласуется с природой электронных переходов, которыми до сих пор объясняли  $\Phi\Pi$ , наблюдавшуюся в пленках SiO<sub>x</sub>: рекомбинационные переходы "зона-дефект матрицы" и между хвостами зонных состояний, переходы в нанокластерах Si и внутриионные переходы в примесных редкоземельных ионах. Поэтому рассмотрена возможность объяснения полосы ФЛ 890 нм переходами в локальных центрах, включающих двух- и(или) трех-координированные по кислороду ионы Si с незаполненными состояниями в р-оболочке. Такими переходами объясняют в настоящее время полосы поглощения и ФЛ, наблюдающиеся в стеклах и пленках SiO<sub>2</sub> с небольшим дефицитом кислорода. Наличие в пленках SiO<sub>x</sub> с  $x \approx 1.3$  двух- и трехкоординированных ионов Si подтверждено теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями электронных состояний рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией. Различие в энергии электронных переходов в аналогичных локальных центрах в SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>x</sub> (2.2–2.7 эВ и  $\sim$  1.4 эВ соответственно) можно объяснить разными диэлектрической постоянной этих материалов и расстояниями между атомами в тетраэдрах в них. На основании проведенного рассмотрения делается предположительный вывод, что наблюдавшаяся нами полоса ФЛ 890 нм обусловлена переходами в одном из локальных центров, включающих двух- и(или) трехкоординированные ионы Si. Такая интерпретация позволяет объяснить появление полосы ФЛ 890 нм при низких T<sub>ann</sub> и неизменность положения ее максимума при повышении T<sub>ann</sub>. Сильный рост интенсивности полосы при повышении T<sub>ann</sub> объясняется увеличением количества излучающих центров из-за упорядочения матрицы и ослабления концентрационного гашения вследствие уменьшения доли ионов  $Si^{2+}$  и  $Si^{3+}$  при увеличении x. Быстрый участок в затухании фотолюминесценции этой полосы может быть результатом безызлучательных переходов, обусловленных концентрационным гашением и наличием поблизости тетраэдров с оборванными связями. Медленный же участок ( $\tau \approx 70$  мкс), вероятнее всего, определяется вероятностью излучательных переходов в самих центрах. Для подтверждения данной гипотезы о природе полосы 890 нм, наблюдавшейся нами в спектре  $\Phi\Pi$  пленок SiO<sub>x</sub>, необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

#### Список литературы

- Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi, K. Takeda. Phys. Rev. B, 48(7), 4883 (1993).
- [2] M.L. Brongersma, A. Polman, K.S. Min, E. Boer, T. Tambo, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **72**, 2577 (1998).
- [3] F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella. J. Appl. Phys., 87, 1295 (2000).
- [4] U. Kahler, H. Hofmeister. Appl. Phys., 74, 13 (2002).
- [5] M. Molinary, H. Hafmeister. Appl. Phys. Lett., 82, 3877 (2003).
- [6] J. Heitmann, F. Muller, M. Zacharias, U. Gosele. Adv. Mater., 17, 795 (2005).
- [7] G. Wora Adeola, H. Rinnert, P. Miska, M. Vergnat. J. Appl. Phys., **102**, 053515 (2007).
- [8] I.N. Yassievich, A.S. Moskalenko. Mater. Sci. Eng., 105, 192 (2003).
- [9] O. Savchyn, F.R. Ruhge, P.G. Kik. Phys. Rev. B, 76, 195419 (2007).
- [10] Б.Н. Романюк, В.П. Мельник, В.Г. Попов, И.М. Хацевич, А.С. Оберемок. ФТП, 44(4), 533 (2010).
- [11] Н.А. Власенко, П.Ф. Олексеенко, З.Л. Денисов, Н.В. Сопинский, Л.И. Велигура, Е.Г. Гуле, О.С. Литвин, М.А. Мухльо. ФТП, 45(5), 596 (2011).
- [12] A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinos, P. Groening, A.R. Gonzales-Elipe. J. Appl, Phys., 97, 113714 (2005).

- [13] R. Tohmon, Y. Shimogauchi, H. Mizuno, K. Nagasawa, Y. Hama. Phys. Rev. Lett., 62, 1388 (1989).
- [14] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. ФТП, **35**(9), 1041 (2001).
- [15] L. Rebohle, J. von Borany, H. Frob, T. Gebel, M. Helm, W. Skorupa. Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research B 188, 28 (2002).
- [16] M.M.G. Alemany, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B, 73, 235211 (2006).
- [17] Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Л.И. Велигура, В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, З.Л. Денисова, М.А. Мухльо. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., 45, 76 (2010).
- [18] Y. Kanemitsu, Y. Fukunishi. Thin Sol. Films, **393** (1–2), 103 (2001).
- [19] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. Appl. Phys. Lett., 71, 1198 (1997).
- [20] Y. Kanemitsu, Y. Fukunishi, T. Kushida. Appl. Phys. Lett., 77(2), 1198 (1998).
- [21] A. Yanotta, M. Schmidt, R. Janssen, Ch. Buchal, M. Stutzmann, J. Non-Cryst. Sol., 299–302, 688 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

# Peculiarities and nature of 890 nm photoluminescence band revealed after low-temperature annealing of $SiO_x$ films

N.A. Vlasenko, N.V. Sopinskii, E.G. Gule, E.G. Manoilov, P.F. Oleksenko, L.I. Veligura, M.A. Mukhlyo

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine.

Abstract A band with the maximum at 890 nm was revealed in the photoluminescence spectrum of SiO<sub>x</sub> films ( $x \approx 1.3$ ) deposited by thermal evaporation of SiO and annealed in air at 650–1150°C. The band arises after low-temperature ( $\sim 650^{\circ}$ C) annealing and has the following peculiarities: i) maximum position does not change when annealing temperature arises up to 1150°C, but the intensity increases of over 100 times; ii) the influence of annealing atmosphere (air, vacuum), the wavelength and power density of the excitation light on the band intensity is another than for known bands, which are present in the photoliminescence spectra at 600-650 and 700-800 nm; iii) the photoluminescence decays fast at the beginning and then significantly slower with respective lifetime of  $\sim 9$  and  $\sim 70\,\mu s$ . The above peculiarities do not correlate with the interpretation of  $SiO_x$  film photoluminescence observed up to now, namely: recombination transitions "band-matrix defect" and between band tails, photoluminescence of Si nanoclasters, intraionic transitions in impurity rear-earth ions. Therefore, it is considered the possibility to explain the 890 nm band by transitions in local centers with twofold and/or threefold ions, that is so as photoluminescence of SiO<sub>2</sub> glass and films with a low oxygen deficient is interpreted now.