

06;07

## Природа белой фотолюминесценции в слоях $\text{SiO}_2:\text{C}$

© А.В. Васин, В.И. Кушниренко, В.С. Лысенко, А.Н. Назаров,  
Yukari Ishikawa, J. Salonen

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева,  
03026, Киев, Украина  
Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587, Japan  
Department of Physics, University of Turku, Turku FI-20014, Finland  
E-mail: vl\_kush@ukr.net

В окончательной редакции 6 февраля 2009 г.

Слои оксида кремния, инкорпорированного углеродом ( $\text{SiO}_2:\text{C}$ ), были синтезированы методом последовательной термической карбонизации/окисления пористого кремния. Полученные слои  $\text{SiO}_2:\text{C}$  проявляли яркую белую фотолюминесценцию. Исследованы свойства излучения, возбуждения и релаксации белой фотолюминесценции слоев  $\text{SiO}_2:\text{C}$ . Установлено, что широкая полоса фотолюминесценции в действительности состоит как минимум из двух полос с максимумами интенсивности в зеленой и голубой области. На основании полученных данных предложена и обоснована модель возбуждения и излучательной рекомбинации в слоях  $\text{SiO}_2:\text{C}$ .

PACS: 61.43.Dq, 68.55.-a, 78.55.Qr, 78.66.Jg

Электронные свойства нанокристаллитов и нанокластеров полупроводниковых материалов имеют ряд специфических особенностей, связанных с квантово-размерными эффектами и большим вкладом электронных состояний, локализованных на границах раздела. Уникальные свойства наноразмерных объектов открывают принципиально новые направления развития современных технологий. Например, в последние годы большое внимание исследователей и технологов уделяется светоизлучающим свойствам нановключений элементов IV группы в матрице оксида кремния [1]. В частности, введение углерода в матрицу оксида кремния ( $\text{SiO}_2:\text{C}$ ), при определенных условиях, приводит к возникновению интенсивной белой фотолюминесценции (ФЛ). Слои  $\text{SiO}_2:\text{C}$  могут быть получены методами магнетронного распыления [2], плазмохимического осаждения [3] или имплантаций углерода в слои  $\text{SiO}_2$  [4–7].

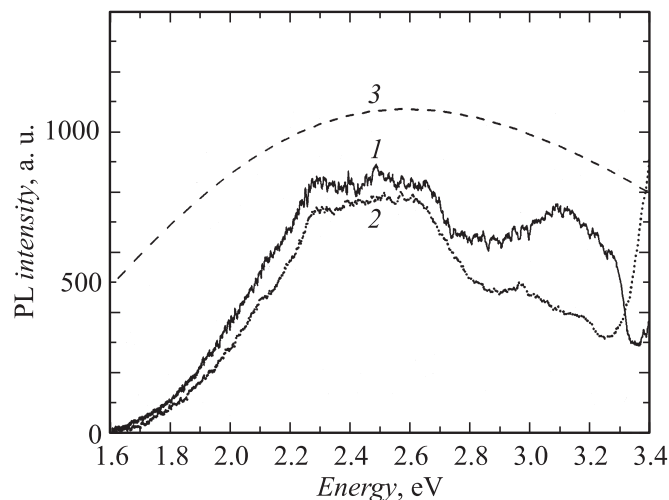
Недавно был предложен еще один простой и эффективный метод формирования слоев  $\text{SiO}_2:\text{C}$  с помощью последовательной процедуры высокотемпературной карбонизации пористого кремния в атмосфере ацетиленов с последующим полным прокислением кремниевого скелета в парах воды [8,9]. Было показано, что белая люминесценция полученных слоев связана с наличием углерода в матрице  $\text{SiO}_2$ . Однако в этих и других работах не было проведено детального анализа физических механизмов фотолюминесценции. В предлагаемой работе проводится попытка сформулировать энергетическую модель фотолюминесценции в слоях  $\text{SiO}_2:\text{C}$  на основе анализа условий возбуждения ФЛ и ее релаксационных свойств.

Исходные слои пористого кремния были получены электрохимическим травлением пластин кремния  $\text{Si}(100)$   $p^+$ -типа ( $0.015\text{--}0.025 \Omega \cdot \text{cm}$ ) в растворе  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1). Толщина пористых слоев составляла около  $2 \mu\text{m}$ . Карбонизация пористого кремния проводилась в протоке  $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 30 min. На данном этапе происходит формирование углеродного слоя на стенках пор. Следующим этапом подготовки образцов было окисление в потоке влажного аргона при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 3 h. Как было показано ранее [8], пары воды при данной температуре окисляют пористый „скелет“ нанокристаллического кремния, но слабо реагируют с углеродом.

По аналогии с [8] и [9] полученные слои были изучены с помощью электронной дифракции, микроскопии высокого разрешения, спектроскопии характеристических потерь электронов и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Результаты показали, что данные слои представляют собой оксид кремния с включениями кластеров углерода.

Спектры излучения ФЛ записывались при возбуждении азотным лазером ИЛГИ (длина волны излучения  $337 \text{ nm}$ , длительность импульса  $10 \text{ ns}$ , частота импульсов  $100 \text{ Hz}$ ). Для некоторых экспериментов длительность импульса уменьшалась до  $0.7 \text{ ns}$  при той же частоте. Спектры возбуждения ФЛ измерялись с помощью ксеноновой лампы, излучение которой пропусклось через монохроматор МДР-23 и фокусировалось на образце. Измерения времен релаксации ФЛ проводились с помощью возбуждения импульсами излучения светодиода с длиной волны  $373 \text{ nm}$  и длительностью импульса  $1.9 \text{ ns}$ .

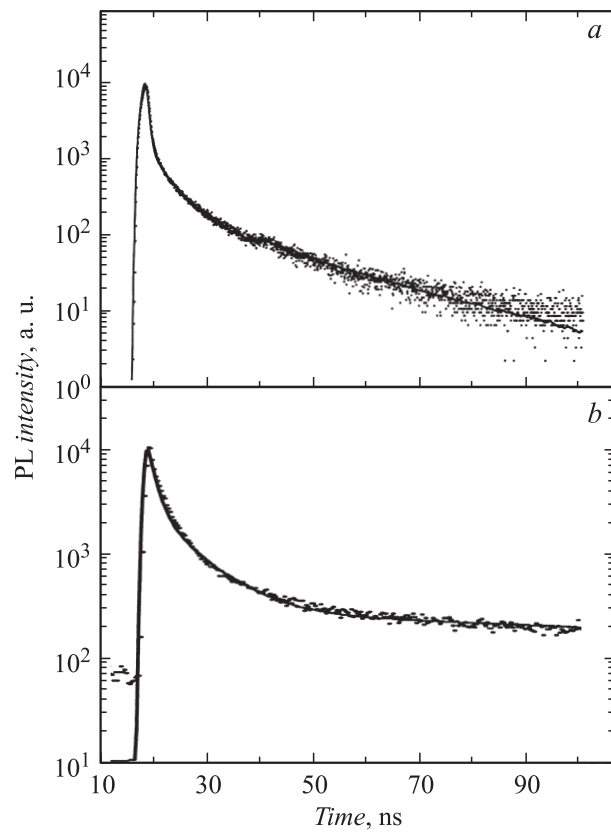
Спектры излучения ФЛ полученных слоев при возбуждении азотным лазером в обычном режиме (длительность импульса около  $10 \text{ ns}$ ) и



**Рис. 1.** Спектры ФЛ: 1 — возбуждение при длительности лазерного импульса 10 ns; 2 — возбуждение ультракороткими лазерными импульсами 0.7 ns; 3 — спектральное распределение интенсивности излучения абсолютно черного тела при температуре около 6000°C.

в режиме ультракоротких импульсов (длительность импульса около 0.7 ns) при комнатной температуре представлены на рис. 1. Спектр ФЛ представляет собой широкую полосу, перекрывающую весь видимый диапазон, с максимумом интенсивности в зеленой области около 2.4–2.5 eV и „голубым“ плечом с энергией 3.0–3.1 eV. Стоит отметить, что спектральное распределение интенсивности ФЛ полученных слоев близко к распределению интенсивности излучения абсолютно черного тела при температуре 6000°C в видимом диапазоне (рис. 1, пунктир), что приближенно соответствует спектральному распределению интенсивности в солнечном излучении.

Из рис. 1 видно, что уменьшение длительности импульса с 10 до 0.7 ns при комнатной температуре приводит к существенному уменьшению относительной интенсивности „голубого“ плеча в спектре ФЛ. Изменение относительной интенсивности „зеленой“ и „голубой“ части спектра ФЛ при изменении длительности импульса излучения лазера позволяет предположить, что природа центров излучательной



**Рис. 2.** Времяразрешенные спектры ФЛ: *a* — на длине волны 450 nm (2.75 eV), *b* — на длине волны 550 nm (2.25 eV).

рекомбинации в низкоэнергетической и высокоэнергетической части спектра различна. В связи с этим были проведены измерения времени затухания ФЛ на длине волны 550 nm (2.25 eV) и 450 nm (2.75 eV) (рис. 2). Из рисунка видно, что время релаксации ФЛ в голубой области значительно меньше, чем в низкоэнергетической части спектра. Детальная обработка экспериментальных данных показала, что спад интенсивности свечения как в высокочастотной, так и в низкочастотной

Параметры спада фотолюминесценции на длине волны 450 nm (2.75 eV) и 550 nm (2.25 eV): характерное время спада интенсивности  $\tau_i$  и соответствующая относительная амплитуда  $I_i(0)$

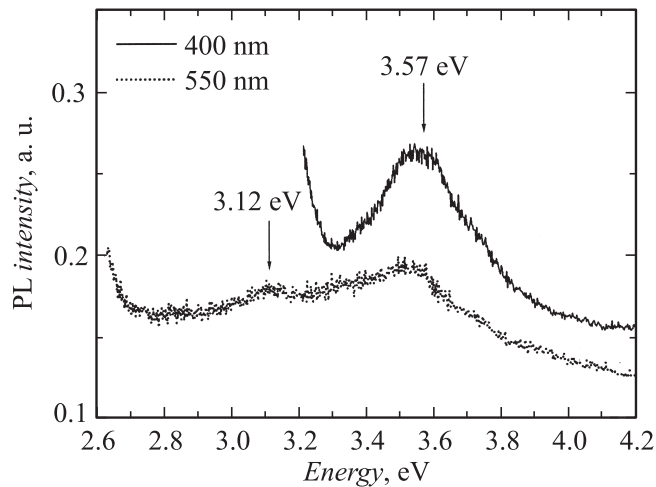
Номер компоненты, $i$	450 nm		550 nm	
	$\tau_i$ , ns	$I_i(0)$ , %	$\tau_i$ , ns	$I_i(0)$ , %
1	0.3	62	340.0	62
2	3.7	22	10.9	20
3	21	16	2.0	18

области спектра лучше всего описывается трехкомпонентной экспонентой с различными характерными временами релаксации  $\tau$ , т.е. выражением:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 I_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right).$$

В таблице приведены значения характерного времени затухания  $\tau_i$  и относительной амплитуды  $I_i(0)$  для каждой из трех экспонент. Относительные амплитуды интенсивности нормированы условием:  $I_1(0) + I_2(0) + I_3(0) = 100\%$ . Из таблицы видно, что основная часть состояний, излучающих в голубой части спектра, имеет время жизни порядка 0.3 ns, в то время как в низкоэнергетической области основной вклад в ФЛ дают состояния с временем жизни около 340 ns, т.е. время жизни центров отличается на три порядка, что является еще одним свидетельством того, что „голубая“ и „зеленая“ составляющие имеют различную природу. Очевидно, что в разупорядоченной аморфной структуре свойства локальных электронных состояний даже одного и того же типа структурного дефекта изменяются в широком диапазоне. Этим объясняются большая ширина полос ФЛ и разброс величины характерного времени затухания ФЛ. Для упрощения далее мы будем рассматривать только два типа излучательных состояний, отвечающих за высокоэнергетическую и низкоэнергетическую часть спектра ФЛ.

Чтобы получить больше информации о механизме фотовозбуждения, были проведены измерения спектров возбуждения в длинноволновой и коротковолновой области спектра. В спектре возбуждения на длине волны 410 nm (3.02 eV) хорошо проявляется максимум при энергии около 3.6 eV (рис. 3, спектр 1). Из-за наложения излучения



**Рис. 3.** Спектры возбуждения ФЛ: спектр 1 — на длине волны 400 nm (3.1 eV); спектр 2 — на длине волны 550 nm (2.25 eV).

источника света записать спектр возбуждения в низкоэнергетической части (менее 3.3 eV) не удалось. В спектрах возбуждения ФЛ, записанных на длине волны 550 nm (2.25 eV), также наблюдается основной максимум при энергии возбуждающих фотонов около 3.6 eV и более слабый максимум при энергии фотонов около 3.1 eV (рис. 3, спектр 2).

Таким образом, сопоставляя спектры излучения и возбуждения, можно заключить, что в образцах  $\text{SiO}_2:\text{C}$  существуют уровни наиболее эффективного возбуждения ФЛ с энергией около 3.1 и 3.6 eV. При этом состояния, на которых имеет место излучательная рекомбинация, имеют энергию переходов около 2.4–2.5 eV („медленная“ рекомбинация) и 3.0–3.1 eV („быстрая“ рекомбинация).

Обсудим возможную природу излучательных центров. Хорошо известно, что окисление пористого кремния может привести к возникновению голубой ФЛ с максимумом интенсивности около 2.9–3.1 eV (400–430 nm). Было показано, что эта ФЛ определяется дефектами в  $\text{SiO}_2$ , связанными с наличием примеси углерода [10]. Кроме того, в работе [11] было показано, что катодолюминесценция из чистого  $\text{SiO}_2$  в диапазоне длин волн 380–400 nm возникает только в том случае,

если диэлектрик дополнительно был имплантирован ионами углерода. Позднее аналогичная ФЛ наблюдалась в слоях, полученных с помощью низкотемпературного спекания нанопорошка  $\text{SiO}_2$  со средним размером частиц около 7 nm. Частицы порошка предварительно были покрыты монослоем октодецилтрихлорсилана ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ ) [12]. Аналогичная голубая ФЛ наблюдалась также в слоях  $\text{Si}:\text{O}:\text{C}$ , полученных последовательной процедурой имплантации углерода в пластины  $\text{Si}(111)$  *n*-типа и последующего электрохимического травления [13]. Авторы данной работы пришли к выводу, что голубая ФЛ связана с наличием связей  $\text{C}=\text{O}$  на границе окисленных кремниевых нанокластеров. Не конкретизируя структурную модель излучающего центра, мы полагаем, что его „углеродная“ природа в наших образцах  $\text{SiO}_2:\text{C}$  также вполне возможна.

Широкая бело-зеленая полоса ФЛ с максимумом интенсивности около 2.4 eV (520 nm) наблюдалась ранее в слоях  $\text{SiO}_2:\text{Si}:\text{C}$ , полученных с помощью имплантации кремния и углерода в  $\text{SiO}_2$  [7], а также в пленках  $\text{Si}:\text{O}:\text{C}:\text{H}$ , осажденных плазмохимическим методом [3]. Авторы данных работ предположили, что данная ФЛ связана с формированием связей  $\text{Si}-\text{C}$  или нанокластеров  $\text{SiC}$  в матрице оксида кремния. Мы не имеем экспериментальных данных о наличии в наших образцах нанокластеров  $\text{SiC}$ , однако очевидно, что связи  $\text{Si}-\text{C}$  должны иметь место, например, на границе раздела углеродного кластера и матрицы оксида кремния ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}\equiv$ ). Кроме того, кремний-углеродные связи могут формироваться при замещении углеродом атома кремния около вакансии кислорода (т.е. дефекта, типа  $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ) по аналогии с другими элементами IV группы, такими как Ge и Sn [1].

Теперь рассмотрим особенности спектров возбуждения (рис. 3). Максимум около 3.6 eV в спектре возбуждения „голубой“ составляющей и излучательную рекомбинацию с энергией 3.1 eV можно ассоциировать с уровнями одного и того же структурного центра (например, типа связи  $\text{C}=\text{O}$ ). В низкочастотной области ФЛ спектр возбуждения также имеет максимум около 3.6 eV и дополнительный пик около 3.1 eV. Этот низкоэнергетический уровень возбуждения и рекомбинационный уровень 2.4 eV мы ассоциируем с другим структурным центром (например, связи  $\text{Si}-\text{C}$ ).

На рис. 4 мы приводим предлагаемую упрощенную схему энергетических переходов, участвующих в процессах генерации и рекомбинации. Сплошными линиями показаны переходы возбуждения и безызлуча-

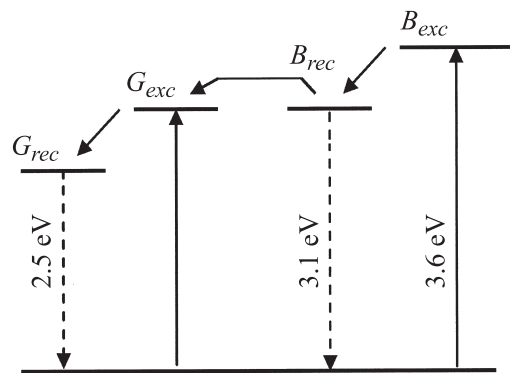


Рис. 4. Энергетическая схема переходов.

тельной релаксации, а пунктирными — излучательные переходы. Для удобства изложения обозначим уровни возбуждения  $G_{exc}$  (3.1 eV) и  $B_{exc}$  (3.6 eV), а уровни излучательной рекомбинации  $G_{rec}$  (2.5 eV) и  $B_{rec}$  (3.1 eV). Наличие пика около 3.6 eV в спектрах возбуждения голубой и зеленой полос свидетельствует о том, что часть энергии возбужденных состояний  $B_{exc}$  передается уровням возбуждения  $G_{rec}$  (рис. 4). Так как энергии уровней  $B_{rec}$  и  $G_{exc}$  близки (около 3.1 eV), то резонансная передача возбуждения между этими уровнями соответствующих структурных центров вполне может иметь место, если они расположены достаточно близко друг к другу.

Другим нашим экспериментальным наблюдением является значительное уменьшение интенсивности „голубой“ полосы при уменьшении длительности лазерного импульса от 10 до 0.7 ns (рис. 1). Мы полагаем, что этот эффект связан с различным временем высвечивания „зеленой“ и „голубой“ составляющей спектра. Основная часть центров „зеленой“ ФЛ релаксирует за время порядка 340 ns, что значительно больше длительности лазерного импульса. Поэтому уменьшение длительности импульса с 10 до 0.7 ns приводит к уменьшению интенсивности ФЛ соответствующей компоненты пропорционально уменьшению поглощенной мощности излучения.

В случае „голубой“ составляющей ситуация несколько иная. Время высвечивания основной части соответствующих центров 0.3 ns су-



щественно меньше длительности обычного импульса 10 ns. Поэтому вполне вероятно, что один и тот же центр может возбудиться и высветиться более одного раза за время лазерного импульса. При уменьшении длительности импульса до 0.7 ns время облучения становится сравнимым с характерным временем релаксации „быстрых“ центров и поэтому вероятность многократного возбуждения и высвечивания одного и того же центра уменьшается. Поэтому для „голубой“ составляющей уменьшение длительности импульса возбуждающего излучения должно иметь больший эффект по сравнению с „зеленой“ компонентой.

В заключение мы подчеркиваем, что ввиду многообразия структурных особенностей рассматриваемого материала чрезвычайно сложно однозначно интерпретировать экспериментальные результаты. Поэтому очевидно, что необходимы дополнительные эксперименты для развития и обоснования детальных структурных моделей излучательных центров и механизмов фотолюминесценции в слоях  $\text{SiO}_2:\text{C}$ .

Работа была выполнена при частичной поддержке Japanese Society of Promotion of Science (JSPS).

## Список литературы

- [1] *Rebohle L., von Borany J., Fröb H., Skorupa W.* // Appl. Phys. B. 2000. V. 71. N 2. P. 131–151.
- [2] *Hayashi S., Kataoka M., Yamamoto K.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2. 1993. V. 32. N 2B. P. L264–L276.
- [3] *Seo S.-Y., Cho K.-S., Shin J.H.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. N 5. P. 717–719.
- [4] *Yu Y.H., Wong S.P., Wilson I.H.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1998. V. 168. N 2. P. 531–534.
- [5] *Zhao J., Mao D.S., Lin Z.X., Jiang B.Y., Yu Y.H., Liu X.H., Wang H.Z., Yang G.Q.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. N 13. P. 1838–1840.
- [6] *Zhao J., Mao D.S., Lin Z.X., Jiang B.Y., Yu Y.H., Liu X.Y., Yang G.Q.* // Mater. Lett. 1999. V. 38. N 5. P. 321–325.
- [7] *Pérez-Rodríguez A., González-Varona O., Garrido B., Pellegrino P., Morante J.R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. N 1. P. 254–262.
- [8] *Vasin A.V., Ishikawa Y., Shibata N., Salonen J., Lehto V.-P.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. N 17–19. P. L465–L467.
- [9] *Muto S., Vasin A.V., Ishikawa Y., Shivata N., Salonen J., Lehto V.-P.* // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 561–565. P. 1127–1130.

- [10] *Kontkiewicz A.J., Kontkiewicz A.M., Siejka J., Sen S., Nowak G., Hoff A.M., Sakthivel P., Ahmed K., Mukherjee P., Witanachchi S., Lagowski J. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 11. P. 1436–1438.*
- [11] *Koyama H. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 4. P. 2228–2235.*
- [12] *Sagawa N., Uchino T. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. N 25. P. 251923.*
- [13] *Shi L., Wang Q., Li Y., Xue Ch., Zhuang H. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. N 24. P. 8224–8427.*