

УДК 539.22 : 535.3

© 1991

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННОГО ЭКСИТОНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СТЕКЛООБРАЗНОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

А. Н. Трухин

Изучены температурные зависимости интенсивности и кинетики затухания люминесценции автолокализованного экситона (АЭ) в чистом кристаллическом и стеклообразном кварце, а также АЭ у примеси германия в кристалле. Получено, что кристаллическому альфа-кварцу соответствуют два типа различным образом ориентированных АЭ, тогда как стеклообразному — ансамбль АЭ.

Предлагается модель, объясняющая структурную чувствительность параметров АЭ за счет связи короткоживущего немостикового атома кислорода с мостиковым. Энергия такой связи определяет температурную стабильность АЭ. В стеклообразном диоксиде кремния спектр энергий такой связи имеет наибольшую плотность вблизи нулевых значений.

Существование обнаруженного нами [1] автолокализованного экситона (АЭ) в диоксиде кремния к настоящему времени подтверждено другими исследователями. Однако имеются разногласия по поводу интерпретации экспериментальных результатов и построения модели АЭ. Задачей настоящей работы является попытка устранить некоторые противоречия экспериментальными методами.

В экспериментах по катодолюминесценции с применением мощного потока электронов обнаружен [2] эффект насыщения интенсивности люминесценции при повышении интенсивности возбуждения для части полосы, приписываемой нами к АЭ. Был также сделан вывод [2] о том, что эта часть относится к примесной люминесценции и что только ненасыщающаяся часть относится к АЭ. Этот вывод противоречит сделанному нами ранее выводу [3] о существовании в кристаллическом кварце двух типов АЭ. С целью разрешения противоречия проведены измерения температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции и кинетики затухания разных образцов, ключевыми из которых оказались образцы, облученные и не облученные нейтронами, а также образцы, активированные германием, в которых ранее мы обнаружили АЭ у примеси германия. Противоречия в построении моделей АЭ сильно связаны с противоречивыми экспериментальными результатами. Так, существование только одного типа АЭ хорошо коррелирует с моделью, представляющей собой АЭ как кислородную вакансию с рядом, расположенным пероксидным мостиком (Si—O—O—Si), из чего также следует одинаковость свойств АЭ в кристалле и стекле. Поэтому, кроме вышеупомянутых экспериментов, проведены также измерения температурных зависимостей фотолюминесценции и кинетики затухания в наиболее чистых образцах стеклообразного диоксида кремния и сопоставлены с таковыми для кристаллического кварца. Полученный результат указывает на существенное отличие свойств АЭ в кристалле и стекле и, таким образом, наряду с другими данными свидетельствует о том, что более правдоподобной является наша версия о модели АЭ трехкоординированный кремний—немостиковый атом кислорода, связанный с одним из мостиковых атомов кислорода.

Наша модель лучше соответствует рассчитанной в [4], в то время как модель оппонентов лучше соответствует рассчитанной в [4] паре стабильных дефектов, а не АЭ. Кроме того, в работе [5] сообщается, что в спектре возбуждения люминесценции АЭ обнаружен острый пик при 8.7 эВ, объясняемый как пик непрямых экситонов. Мы подтверждаем [6] наличие такого пика, но объясняем его как конкуренцию между поглощением в объеме SiO_2 и в приповерхностном слое, который подвержен механическим повреждениям при полировке образца. Пик при 8.7 эВ разделяет области спектра с малым и большим влиянием нарушенного слоя. Наша точка зрения подтверждается высоким энергетическим выходом (20 %) рентгенолюминесценции АЭ, на которую не влияет глубина проникновения возбуждения, меньшим энергетическим выходом (10 %) катодолюминесценции АЭ, на которую начинает влиять глубина проникновения возбуждения, и низким (около 1 %) квантовым выходом фотолюминесценции АЭ ($h\nu > 9$ эВ), когда влияние глубины проникновения возбуждающего света велико.

Эксперименты проведены с использованием 0.5-м вакуумного монохроматора с тороидальной решеткой, дейтериевой лампой при стационарных измерениях и искрой в атмосфере смеси водорода и гелия при кинетических исследованиях фотолюминесценции. Образцы помещались в гелиевый криостат. Исследовались чистые и активированные германием образцы кристаллического кварца, а также образцы кварцевого стекла марки Suprasil W1 и KC-4B и пленки SiO_2 на кремнии, применяемые в микроэлектронике.

1. Авто локализованный экситон в кристаллическом кварце

Основными экспериментальными аргументами в пользу существования двух типов АЭ в кристаллическом альфа-кварце являются двухстадийное температурное тушение и наличие двухзнаковой поляризации (электрический вектор, параллельный и перпендикулярный оптической оси) в широкой полосе люминесценции АЭ, причем после прохождения низкотемпературной стадии тушится люминесценция, поляризация которой имеет электрический вектор, направленный перпендикулярно оптической оси [3].

Полученный результат по поляризации подтвержден в работе [7]. Данные настоящей работы по измерению температурных зависимостей представлены на рис. 1. Как упоминалось в начале статьи, в [2] наблюдали насыщение интенсивности подполосы люминесценции в длинноволновой области спектра с повышением интенсивности возбуждения при облучении высокоинтенсивными пучками электронов в криостате, охлажденном до 80 К, и на основании этого приписали это свечение примеси. Следует отметить, что эта область спектра соответствует АЭ (по нашей интерпретации) с наиболее низкотемпературным тушением. В наших экспериментах не обнаруживается насыщения интенсивности при измерении рентгенолюминесценции. Соотношение между двумя составляющими двухстадийного тушения остается постоянным, т. е. 1 : 2, при отношении интенсивности низкотемпературной стадии к таковой для высокотемпературной стадии. Соотношение меняется по спектру и при регистрации свечения в красной области спектра (рис. 1, 4) близко к 1 : 1, что соответствует большому весу красной части спектра низкотемпературной стадии. При регистрации в одной части спектра соотношение между составляющими двухстадийного свечения остается постоянным даже после облучения образца нейтронами (10^{18} нейтр./см²; рис. 2), хотя интенсивность свечения АЭ в 2—3 раза падает из-за повышения концентрации дефектов [1]. Отсюда следует, что двухстадийный характер тушения является фундаментальным свойством альфа-кварца и не может быть связан с примесями или дефектами, как это утверждается в [2]. Возможной причиной насыщения интенсивности длинноволновой подполосы может быть увеличение на-

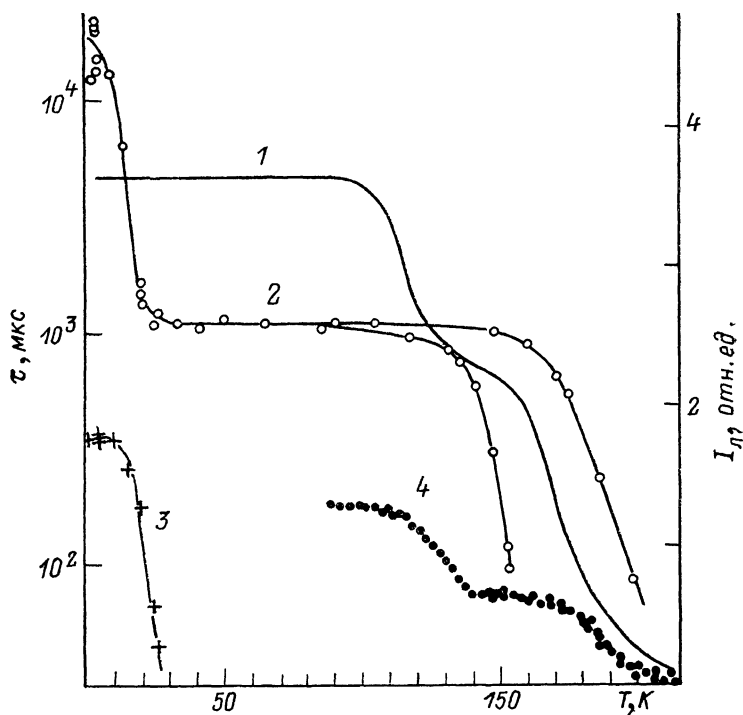


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции (1) и постоянной времени затухания (2, 3) чистого кристаллического кварца при возбуждении фотонами с энергией 10.2 эВ при выделении полосы свечения светофильтром СЗС-21. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции этого же образца при выделении свечения светофильтром КС-11 (4).

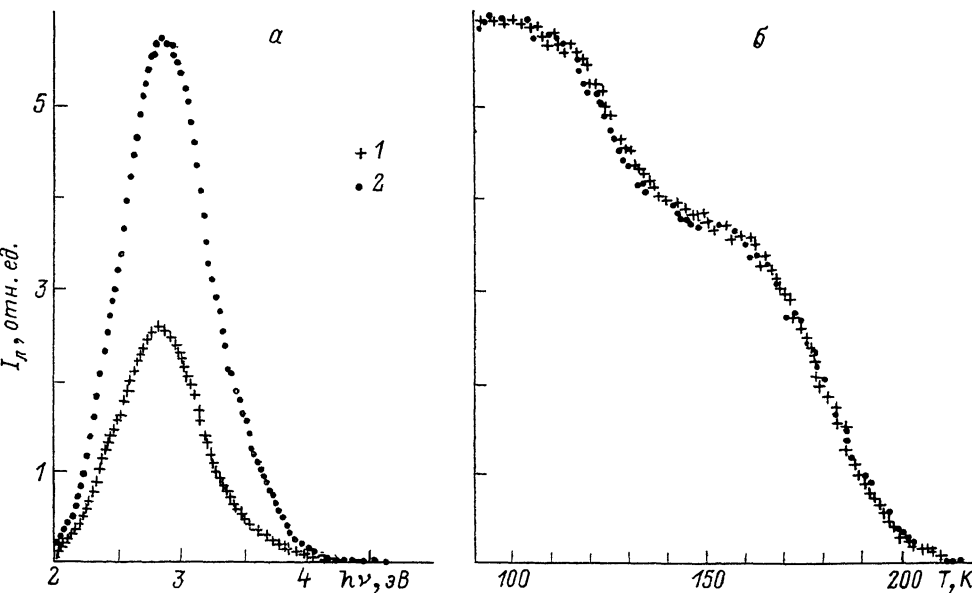


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции (а) и температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции в максимуме полосы (б) природного кристаллического кварца, содержащего примеси на уровне 0.01 мас.%, до (1) и после (2) облучения нейтронами.

Температурные зависимости сняты по интенсивности в нижней по температуре точке.

грева образца при увеличении интенсивности возбуждения, так как эта часть подполосы относится к низкотемпературной стадии двухстадийного тушения свечения АЭ. Электронный пучок может нагревать образец, и, по-видимому, этим объясняется противоречие в кинетиках затухания люминесценции, измеренных при температуре жидкого гелия для катодолюминесценции [8] и фотолюминесценции (рис. 1). В катодолюминесценции [8] наблюдалась одностадийная кинетика затухания люминесценции с постоянной времени затухания около 0.84 мс, в то время как в фотолюминесценции имеет место двухстадийное затухание с постоянными времени 0.34 и 12—16 мс, соответствующими расщеплению триплетных состояний АЭ в нулевом магнитном поле [9]. При этом основная светосумма

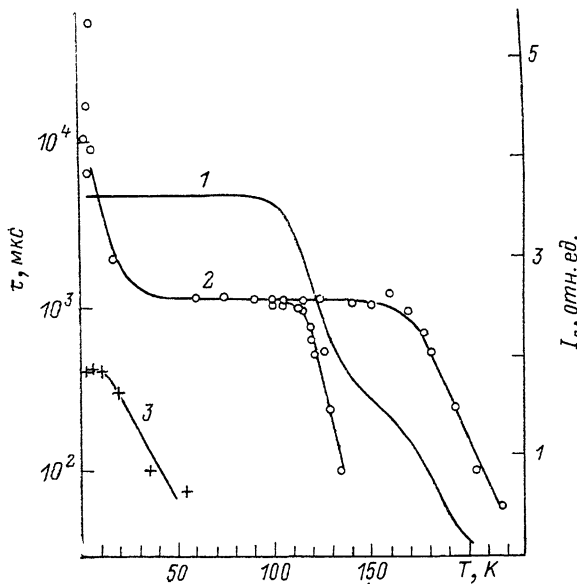


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции (1) и постоянной времени затухания (2, 3) кристаллического кварца, активированного германием, при возбуждении фотонами с энергией 7.73 эВ. при выделении полосы свечения светофильтром ЖЗС-9.

высвечивается в короткой компоненте, длительность которой равна 1/3 от длительности непотушенного свечения при более высокой (77 К) температуре. Согласно [10], это соответствует случаю одного излучательного подуровня триплетного состояния. Большая величина постоянной времени затухания в катодолюминесценции [8] свидетельствует о том, что температура образца была не ниже 25 К, а не 8 К, как указано в [8]. Следовательно, образец нагрелся под возбуждением. Таким же эффектом можно объяснить насыщение, наблюдаемое в [2], но уже при температурах жидкого азота.

В работах [8, 9] получено, что АЭ у примеси германия в кристаллическом альфа-кварце обладает двухстадийным температурным тушением в области 140 и 200 К (рис. 3). Однако в кристаллическом кристобалите не имеет места двухстадийное тушение люминесценции АЭ, который был найден [1] в этой кристаллической модификации диоксида кремния. По-видимому, двухстадийное тушение и соответственно два типа АЭ являются свойствами структуры кристаллического альфа-кварца. Люминесценция АЭ у примеси германия обладает и двухстадийной кинетикой затухания при температуре жидкого гелия, как и собственный АЭ, что свидетельствует о близости их электронной и геометрической структур, а разрабатываемая модель АЭ должна объяснять причины такой схожести.

2. Автолокализованный экситон в стеклообразном диоксиде кремния

Люминесценция АЭ в стеклообразном диоксиде кремния в основном изучена при возбуждении рентгеновскими лучами [1] и пучком электронов [1, 3, 8, 11]. Доказательство существования АЭ в кварцевом стекле основано на схожести короткоживущего поглощения АЭ в кристалле и стекле SiO_2 . Однако при возбуждении ионизирующим излучением в стекле

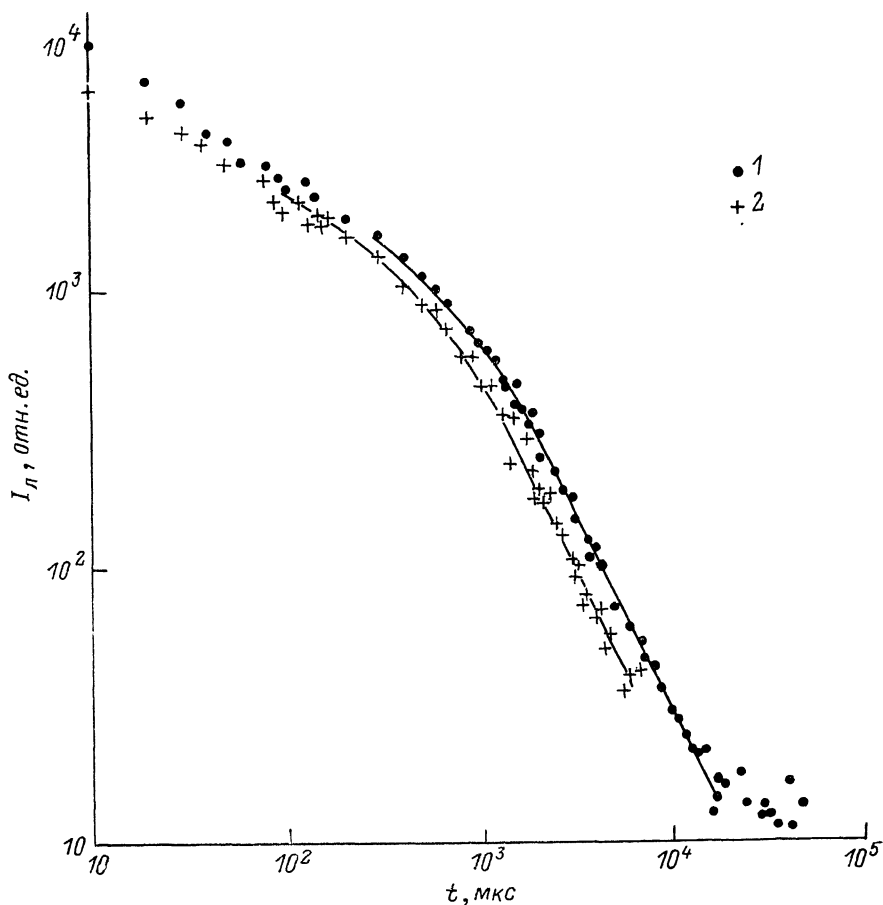


Рис. 4. Кинетика затухания фотолюминесценции пленок диоксида кремния (толщина 8200 \AA) на кремнии.

Энергия возбуждения 10.2 эВ . 1 — 4.5 , 2 — 60 К . Кривые затухания получены сшиванием кинетик, измеренных на трех временных диапазонах тауметра.

имеет место образование дефектов и кинетические характеристики [8, 11] могут быть подвержены влиянию рекомбинационных процессов. Поэтому необходимо провести измерение кинетики свечения АЭ и ее температурной зависимости при возбуждении фотонами с энергией края фундаментального поглощения и первой экситонной полосы. Таких данных в литературе до проведения настоящей работы не имелось. Основная трудность по изучению АЭ в стеклообразном диоксиде кремния связана с низким квантовым выходом (около 0.01%) фотолюминесценции АЭ и поэтому сильным влиянием примесей на получаемый результат. Так что задачей являлось получить фотолюминесценцию, возбуждаемую только в области фундаментального поглощения, и этого удалось достичь в образцах пленок диоксида кремния на кремнии, а также в образцах чистого кварцевого стекла марок Suprasil W1 и КС-4В. В других типах кварцевого стекла примесная люминесценция превалировала над фундаментальным свечением,

а в стекле марки КУ-1 (чистые стекла, но с большим содержанием ОН-групп) собственная люминесценция была слабее. Получено, что кинетика фотолюминесценции неэкспоненциальна и описывается степенным законом в миллисекундной области времен ($t^{-0.7}$); фотолюминесценция не зависит от температуры (рис. 4), что хорошо согласуется с данными по катодолуминесценции [11]. Температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции (рис. 5) и ее спектр возбуждения (рис. 6) были измерены с по-

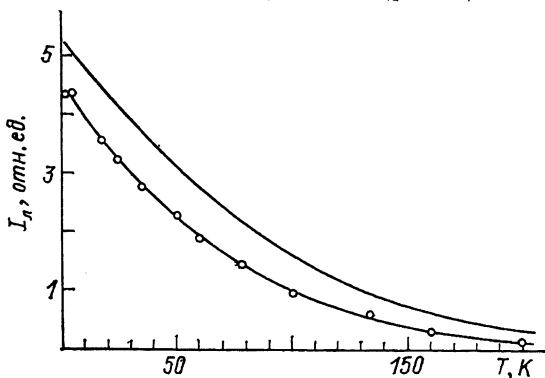


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции, определенной интегрированием кинетик затухания свечения тонкой пленки диоксида кремния на кремнии (энергия фотонов возбуждения 10.2 эВ), и интенсивности рентгенолюминесценции чистого кварцевого стекла IV типа (Suprasil W1).

мощью интегрирования кривых затухания при соответствующей температуре или энергии возбуждения. На рис. 5 приведены данные о рентгенолюминесценции из работы [12], которые хорошо совпадают с температурной зависимостью фотолюминесценции.

Соответствие между кинетикой затухания катодолуминесценции [11] и фотолюминесценции и температурной зависимостью фото- и рентгенолюминесценции взаимосогласованно показывает характеристики АЭ для стекла, которые сильно отличаются от таковых для кристаллов и, по-видимому, сильно чувствительны к неупорядоченной структуре стекла. Как и ранее [12],

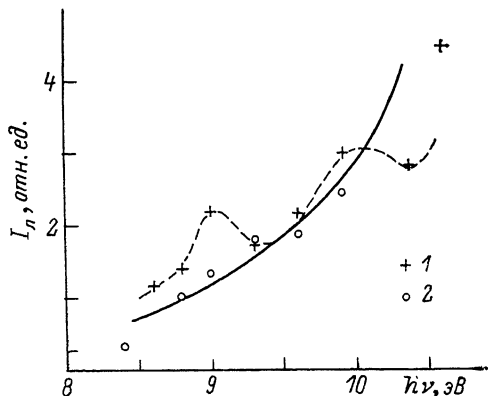


Рис. 6. Спектры возбуждения собственной люминесценции стеклообразного диоксида кремния (интенсивность определена интегрированием кинетики затухания).

1 — пленки диоксида кремния на кремнии, 2 — стекло Suprasil W1. Температура 4-5 К.

это свидетельствует об ансамбле структурно-неэквивалентных АЭ в стекле, различающихся по вероятности излучательных переходов и энергии активации температурного тушения. Альтернативная модель рекомбинационной природы неэкспоненциальности затухания не соответствует экспериментальным данным. Так, например, полученный закон затухания не зависит от длительности и интенсивности возбуждения как в фотолюминесценции, так и при существенно другом возбуждении (катодолуминесценции [11]). Кроме того, характеристики АЭ в стекле не имеют каких-либо особенностей в области температур гипотетической делокализации автолокализованных дырок [13], для которых мы не нашли подтверждения в экспериментах с введением электронных центров захвата, могущих увеличить эффекты от автолокализации дырок, если таковые имели бы место в стекле [14].

Таким образом, сильная чувствительность АЭ к структуре диоксида кремния получена в результате проведенных экспериментов: АЭ одного типа в кристаллите, два типа АЭ в альфа-кварце и ансамбль структурно-неэквивалентных АЭ в стеклообразном диоксиде кремния. Модель АЭ должна объяснять эти результаты. Однако удивительным является факт слабой зависимости параметров собственного АЭ и АЭ у примеси германия в альфа-кварце. Благодаря данным ОДМР [15] и данным [9] триплетная природа основного состояния АЭ не вызывает сомнений, и при этом длительность затухания не зависит от нахождения АЭ в основной решетке или у германия. Вероятность триплет-синглетного перехода определяется спин-орбитальным взаимодействием, и если спин-орбитальное взаимодействие для электронов АЭ с кремнием и германием имело бы место, то это отразилось бы на длительности затухания люминесценции АЭ, как, например, это имеет место для центров двухкоординированных атомов кремния (длительность триплет-синглетных переходов 10 мс [16]) и германия (длительность триплет-синглетных переходов 0.11 мс [17]). Следовательно, спин-орбитальное взаимодействие электронов АЭ существует только с атомами кислорода. Это согласуется с выводом в [15], в котором большие величины параметров расщепления триплетного уровня АЭ в нулевом магнитном поле приписываются квазимолекулярному кислороду. Однако данные [15] используются для оправдания модели АЭ в виде кислородной вакансии с пероксидным мостиком. Такая модель не противоречит тому, что в люминесценции АЭ отсутствует составляющая немостиковая атома кислорода. Однако модель кислородная вакансия—пероксидный мостик не объясняет структурную чувствительность АЭ. В [9] мы расширили первоначальную модель [1] тем, что предположили образование квазимолекулы кислорода между немостиковым атомом кислорода АЭ, который появляется при ослаблении связи кремний—кислород, и одним из мостиковых атомов кислорода, находящихся на противоположной стороне каналов альфа-кварца. Энергия такой связи в отличие от пероксидного мостика должна быть чувствительной к структуре из-за большой чувствительности к расстоянию. Связь немостиковый атом кислорода—мостиковый атом кислорода объясняет и низкий квантовый выход свечения АЭ в стеклообразном диоксиде кремния. Действительно, умозрительно можно было бы полагать, что неупорядоченная решетка должна стимулировать преобразование экситонов в локализованные и далее в АЭ. Это, по-видимому, имеет место и на самом деле, однако не выявляется в виде повышения выхода свечения, так как энергия связи немостиковый атом кислорода—мостиковый атом кислорода АЭ в стекле мала из-за меньшей плотности. Широкий спектр расстояний для такой связи объясняет температурную зависимость интенсивности свечения АЭ в стекле. Так же объясняется и чувствительность квантового выхода свечения АЭ к состоянию приповерхностного слоя.

Анализ структуры альфа-кварца показывает, что пероксидный мостик образовал бы в решетке широкий спектр различно ориентированных квазимолекул кислорода, в то время как модель разрыва (точнее, ослабления) связи кремний—кислород дает только два типа квазимолекул, ориентированных со слабым отклонением от перпендикулярного и параллельного положения относительно оптической оси альфа-кварца [9].

Список литературы

- [1] Трухин А. Н., Плаудис А. Э. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1109—1113.
- [2] Itoh S., Tanimura K., Itoh N. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. 4693—4702.
- [3] Плаудис А. Э., Трухин А. Н., Бауманис Э. А. // Вопросы атомной науки и техники. 1982. № 4. С. 35—37.
- [4] Shluger A. L. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. P. L431—L434.

- [5] Itoh C., Tanimura K., Itoh N. // *Phys. Rev.* 1989. V. B39. N 15. P. 11183—11186.
- [6] Aleksandrov Yu. M., Vishnakov V. M., Makhov V. N., Sidorin K. K., Trukhin A. N., Yakimenko M. N. // *Nuclear Instr. Method in Phys. Res.* 1989. V. A282. N 2—3. P. 580—582.
- [7] Tanimura K., Halliburton L. E. // *Phys. Rev.* 1986. V. B34. N 4. P. 2933—2955.
- [8] Griscom D. L. // *Proc. 32nd Symp. Frequency Control (Atlantic City, N. Y., 1979)*. Electronic Industries Association, Washington, 1979. D. C. P. 98—108.
- [9] Trukhin A. N. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1987. V. 142. P. K83—K88.
- [10] El-Sayed M. A. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. N 2. P. 680—691.
- [11] Tanaka T., Eshita T., Tanimura K., Itoh N. // *Crys. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 1985. V. 11. P. 221—228.
- [12] Трухин А. Н. // *Физика и химия стекла*. 1982. Т. 8. № 5. С. 590—596.
- [13] Griscom D. L. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. N 6. P. 4224—4227.
- [14] Trukhin A. N. // *Тез. докл. VII научн. конф. НИИ ФТТ*. Рига, 1991.
- [15] Hayes W., Kane M. J., Salminen O., Wood R. L., Doherty S. P. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. V. 17. P. 2943—2951.
- [16] Skuja L. N., Streletsky A. N., Pakovich A. B. // *Solid. State Commun.* 1984. V. 50. P. 1069—1072.
- [17] Skuja L. N., Trukhin A. N., Plaudis A. E. // *Phys. Stat. Sol. (a)* 1984. V. 84. P. K153—K155.

Научно-исследовательский институт
физики твердого тела
Рига

Поступило в Редакцию
17 апреля 1991 г.