

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ α -SiO₂:C ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ БЕЛОГО СВЕТА

К. И. Холостов, Е. Б. Чубенко, А. Л. Долгий, В. П. Бондаренко,
А. В. Васин, А. Н. Назаров, В. С. Лысенко, П. А. Охолин

*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, kholostov@gmail.com*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов стабилизации функциональных свойств пористого кремния (ПК) является термическая обработка в углеводородной атмосфере (карбонизация) [1–4]. Скорость формирования карбонизированных слоев ПК не зависит от типа проводимости и удельного сопротивления исходных пластин монокристаллического кремния [5], что заметно упрощает его использование.

Известно, что окисление карбонизированного ПК при определенных условиях может приводить к возникновению интенсивной белой фотолюминесценции [6], интенсивность и положение пика которой зависят от условий подготовки образцов, в том числе условий карбонизации и окисления [7]. Физические механизмы, обуславливающие светоизлучающие свойства данного материала, пока не установлены, однако есть предположения, что люминесценция связана с инкорпорированным углеродом в пористую матрицу оксида кремния.

В настоящей работе проведено исследование влияния параметров карбонизации и окисления на характер фотолюминесценции образцов ПК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Формирование ПК производилось методом анодного травления пластин монокристаллического кремния марки КДБ-0,01 (100) в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Толщина слоя ПК в исследуемых образцах составляла 2 мкм, а пористость около 90 %.

Карбонизация проводилась при атмосферном давлении в протоке смеси газов из ацетилена и азота в кварцевой трубе диаметром 60 мм. Время экспозиции образцов в протоке ацетилена составляло 30 минут при фиксированной температуре 1000 °С. Непосредственно перед процессом карбонизации образцы ПК обрабатывались кратковременным погружением в раствор фтористоводородной кислоты. После карбонизации образцы ПК подвергались окислению в потоках газовых смесей O₂/Ag или H₂O/Ag при температуре 650, 800 и 950 °С в течение 3 часов.

Исследование полученных образцов производилось методом комбинационного рассеяния (КР) света. Спектры КР возбуждались лазерным излучением с длиной волны 514 нм и записывались в диапазоне длин волн 1000–1700 см⁻¹.

Спектры фотолюминесценции возбуждались монохроматическим излучением с длиной волны 365 нм и записывались в диапазоне длин волн 300–900 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры КР образцов карбонизированного и окисленного ПК, сформированных на низкоомных пластинах монокристаллического кремния.

Для карбонизированного, но не окисленного образца ПК, были зафиксированы широкие полосы в спектре КР в областях 1370 и 1590 см^{-1} (рис. 1, спектр 1), которые соответствуют полосам D^* и G^* в спектре КР для графита [8]. Измерения в случаях с сухим и влажным окислением показали различные результаты. Так, в спектре КР для образцов карбонизированного и окисленного ПК в сухой атмосфере (спектр 2 на рисунке 1) отсутствуют характерные для графита полосы, что может означать практически полное отсутствие графитизированного углерода, вследствие его полного окисления (сгорания). Напротив, в случае с влажным окислением карбонизированного ПК при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$, сигнал КР значительно усиливается (спектр 3 на рисунке 1). Влажное окисление при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению сигнала КР, однако соответствующие полосы остаются различимы (спектр 4 на рисунке 1). Влажное окисление карбонизированного ПК при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к полному окислению углерода.

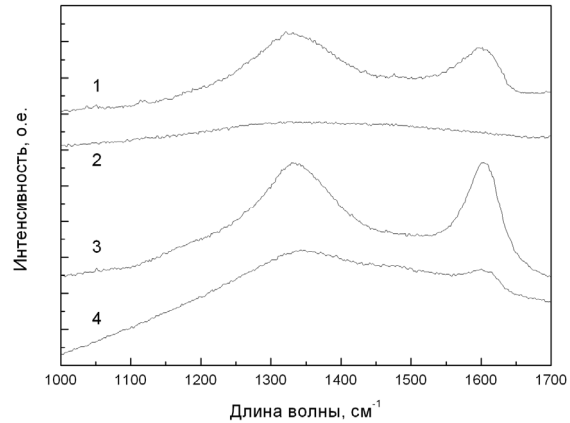


Рис. 1. Спектры КР образцов карбонизированного ПК до окисления (1), после окисления в O_2/Ag при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (2), после окисления в $\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (3) и при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (4)

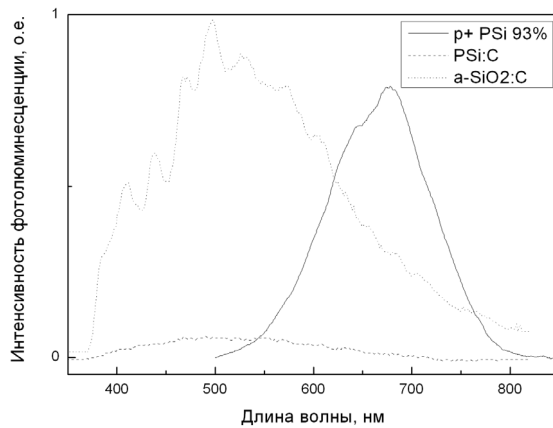


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца ПК, карбонизированного ПК, окисленного при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$, и карбонизированного ПК, окисленного при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, окисление карбонизированного ПК при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ является предпочтительным. Это связано с тем, что окислению подвергаются в основном кремниевые кристаллиты, заключенные в матрице нанопористого образца ПК, а инкорпорированный в пористую структуру углерод остается относительно устойчивым к окислению.

Спектры фотолюминесценции карбонизированного и окисленного ПК представлены на рисунке 2. Свежеприготовленный образец ПК с пористостью 93% демонстрировал излучение в красно-оранжевой области видимого спектра, что для

слоев ПК является обычным явлением. Максимум интенсивности располагается в области спектра с длиной волны около 700 нм. После проведения процесса карбонизации и влажного окисления при температуре 650 °С красно-оранжевый пик фотолюминесценции исчезает. Вместо этого образец демонстрирует излучение в широкой полосе спектра с максимумом в области с длиной волны 500 нм. Излучение очень слабое, но различимое в темноте. Влажное окисление при температуре 800 °С позволило получить фотолюминесценцию с большей интенсивностью, образец ПК, окисленный при температуре 950 °С не демонстрировал фотолюминесценции.

Также аналогичные образцы ПК подвергались сухому окислению до и после карбонизации при температурах 650, 800 и 950 °С. Все эти образцы не демонстрировали фотолюминесценции, ввиду полного окисления углеродной фазы, что было установлено методом КР. Таким образом, именно присутствие углеродных кластеров в матрице окисленного кремния является причиной образования материала, излучающего свет на длине волны 500 нм.

ВЫВОДЫ

Состав образцов карбонизированного и окисленного ПК, полученных на низкомомных пластинах монокристаллического кремния, был изучен методом КР, что позволило выбрать оптимальные режимы карбонизации и окисления, благодаря которым были получены аморфные слои оксида кремния, содержащие наноразмерные кластеры углерода. Исследование спектров фотолюминесценции полученных образцов позволило установить, что присутствие углеродных кластеров в матрице окисленного кремния является причиной образования светоизлучающего материала.

Наиболее интенсивную люминесценцию демонстрировали образцы карбонизированного ПК окисленные в атмосфере влажного аргона при температуре 800 °С. Таким образом, показана принципиальная возможность формирования материала на основе карбонизированного ПК, люминесцирующего в видимом спектральном диапазоне.

Работа была выполнена при поддержке Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект Т09К-072) и Фонда Фундаментальных Исследований Министерства образования и науки Украины (проект Ф29.1/024).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yoshinobu, Y.* Rehybridization of acetylene on the Si(111) (7×7) surface – a vibrational study / J. Yoshinobu [et al.] // Chemical Physics Letters. 1986. V. 130. P. 170.
2. *Nishijima, M.* The adsorption and thermal decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100)9° / M. Nishijima [et al.] // Surface Science. 1987. V. 192. P. 383.
3. *Dufour, G.* SiC formation by reaction of Si(001) with acetylene: Electronic structure and growth mode / G. Dufour [et al.] // Physical Review B. 1997. V. 56. P. 4266.
4. *Salonen, J.* Thermal carbonization of porous silicon surface by acetylene / J. Salonen [et al.] // Journal of Applied Physics. 2002. V. 91. P. 456.
5. *Salonen, J.* Stabilization of porous silicon surface by thermal decomposition of acetylene / J. Salonen [et al.] // Applied Surface Science. 2004. V.225. P. 389.
6. *Vasin, A. V.* Strong white photoluminescence from carbon-incorporated silicon oxide fabricated by preferential oxidation of silicon in nano-structured Si:C layer / A. V. Vasin [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. 2007. V. 46. P. L465.
7. *Ishikawa, Yu.* Color control of white photoluminescence from carbon-incorporated silicon oxide / Yu. Ishikawa [et al.] // Journal of Applied Physics. 2008. V. 104. P. 083522.

8. Tsai, H.-C. Characterization of diamondlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording / H.-C. Tsai [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1987. V.5. P. 3287.