

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОКИСЛЕННОМ НАНОПОРИСТОМ КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ИОНАМИ ЭРБИЯ

© 2015 г. Л. В. Григорьев\*, канд. физ.-мат. наук; А. В. Михайлов\*\*, канд. техн. наук

\*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

\*\*ОАО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: grigoryev@oi.ifmo.ru

Приведены результаты исследования структурных, оптических и фотолюминесцентных свойств тонкого слоя окисленного нанопористого кремния, легированного ионами эрбия. Структурные исследования показали наличие в слое нанокластеров кремния сферической формы с размерами от 5 до 35 нм. Коэффициент пропускания слоя окисленного нанопористого кремния, легированного ионами эрбия, в диапазоне длин волн от 1,2 до 2,0 мкм составлял не менее 54%, что позволяет его использовать для создания активных планарных волноводов, используемых в интегрально-оптических структурах кремниевой фотоники. Исследование спектров фотолюминесценции при температурах 100 и 300 К показало наличие пиков, характерных для люминесценции ионов эрбия.

*Ключевые слова:* окисленный нанопористый кремний, кремниевая фотоника, спектр пропускания, фотолюминесценция, легирование ионами редкоземельных элементов.

Коды OCIS: 250.0250, 300.0300, 310.0310, 160.0160

Поступила в редакцию 31.10.2014

### Введение

В настоящее время ведутся активные исследования оптических свойств композитных материалов из диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния для последующего создания на этой основе приборов фотоники и интегральной оптики [1, 2]. Окисленный нанопористый кремний (ОНПК) является таким нанокompозитом, совместимым с существующей микроэлектронной технологией [2]. На его основе возможно создание селективно поглощающих сред, сред с нелинейно-оптическими свойствами, фотонных кристаллов, интегральных световодов, а также люминесцентных сред, интегрируемых в приборы микрофотоники или интегральной оптики [2–4]. Для создания планарных волноводов на кремнии раньше использовали технологию “silicon-on-insulator” (SOI), практически не пригодную для создания систем на кристалле “system-on-chip” (SoC). В работе [5] впервые была показана возможность использования окисленного пористого кремния в качестве планарного заглубленного волновода. Как

в этой работе, так и в последующих публикациях описывались только пассивные планарные волноводы. Сейчас особый интерес исследователей вызывает задача создания активного заглубленного планарного волновода, совместимого с существующей кремниевой технологией SoC. Для этого было необходимо научиться вводить в объём кремниевого нанокompозита оптически активные ионы редкоземельных элементов. Впервые попытка создания лабораторного макета заглубленного планарного волновода на основе ОНПК была описана в работах [6, 7]. Однако в них использовался высоколегированный кремний с удельным сопротивлением 0,01 Ом см и кристаллографической ориентацией (111) или (100), который имеет весьма малый круг применения в электронике и практически не используется для создания реальных приборных структур твердотельной микроэлектроники, микрофотоники или интегральной оптики.

Целью настоящей работы являлось исследование структурных, оптических и фотолюминесцентных свойств слоя ОНПК, легированного ионами эрбия. В качестве исходного

материала для создания нанопористого кремния был выбран монокристаллический кремний *p*-типа, категории А (соответствие требованиям ЕТО.035.245 СТУ), марки КДБ-10, с удельным сопротивлением 10,0 Ом см, ориентации (100). Такой тип монокристаллического кремния является наиболее используемым в серийном технологическом процессе по созданию микроэлектронных приборов по технологии КМОП и приборов микрофотоники.

### Изготовление экспериментальных образцов

Пластины монокристаллического кремния КДБ-10 подвергались анодному травлению в 48% HF в горизонтальном реакторе из фторопласта по стандартной методике, описанной в работе [8]. Анодирование поверхности происходило на части кремниевой пластины при естественном освещении и плотности тока 15 мА/см<sup>2</sup>. При таком режиме анодирования формируется слой нанопористого кремния (НПК) с размерами пор от 2 до 5 нм [8, 9]. Пористость слоя по данным гравиметрических измерений составляла 70–80%. По данным атомно-силовой микроскопии неоднородность поверхности НПК не превышала 2–3 нм, что позволяет говорить о хороших структурных свойствах сформированного нанопористого слоя. После анодного травления образцы промывались в деионизованной воде (ТУ ВУ100386629.149-2010) с удельным сопротивлением, измеренным в потоке, не менее 15 Мом см.

У части образцов слой НПК легировался ионами эрбия электрофорезом спиртового раство-

ра нитрата эрбия концентрацией 0,1 М. Выбор параметров легирующего раствора обуславливался необходимостью введения в объём НПК ионов эрбия в концентрации, достаточной для последующего формирования активного планарного заглабленного волновода [9]. Плотность тока при проведении легирования не превышала 0,5 мА/см<sup>2</sup>, продолжительность – 45 мин. Затем образцы высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Остальные исходные образцы, содержащие слой НПК, после промывки в деионизованной воде не подвергались легированию и только высушивались на воздухе при аналогичных условиях. Далее все образцы помещались в печь резистивного нагрева для проведения термического окисления слоя НПК при температуре печи 1223 К продолжительностью 1 ч. Для снижения термических напряжений образцы остывали вместе с печью до комнатной температуры. Толщина слоя ОНПК в обоих случаях по данным микроскопических исследований не превышала 1,0 мкм. Исследование структуры ОНПК проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа НТАСНІ ТМ 3000. По данным электронно-микроскопических исследований размер нанокластеров кремния, присутствующих в матрице диоксида кремния, составлял от 3 до 25 нм. Нанокластеры кремния преимущественно имели форму сферы.

### Экспериментальные результаты

Исследование спектров пропускания слоя ОНПК, легированного ионами эрбия (рис. 1а), и нелегированного слоя ОНПК (рис. 1б) проводи-

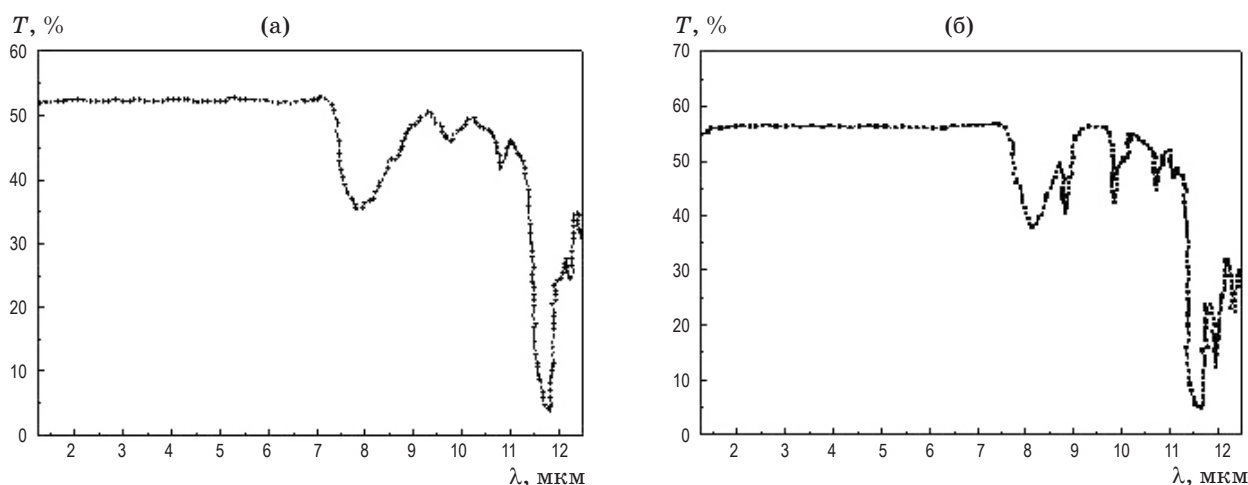


Рис.1. Спектры пропускания слоёв ОНПК, легированного ионами эрбия (а) и не легированного (б).

лось в диапазоне длин волн от 1,2 до 12,5 мкм с помощью фурье-спектрометра *Bruker Vertex 70* при температуре 300 К. Рабочий объём оптической ячейки фурье-спектрометра перед измерением продувался сухим азотом, что позволило исключить ложные пики поглощения, обусловленные присутствием паров воды в атмосфере. Спектральные зависимости коэффициента пропускания ( $T(\lambda)$ ) (рис. 1) обоих типов образцов имеют постоянный коэффициент пропускания в диапазоне длин волн от 1,3 до 2,2 мкм. При этом коэффициент пропускания ОНПК равен 56%, а коэффициент пропускания ОНПК, легированного ионами эрбия, составляет 54%. У ОНПК, легированного ионами эрбия, на зависимости  $T(\lambda)$  не выявлено областей, обусловленных поглощением ионами эрбия. Этот эффект может быть объяснён как малой толщиной слоя ОНПК, легированного эрбием, так и небольшой концентрацией ионов эрбия в слое.

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) в ОНПК осуществлялось на флуориметре *Perkin Elmer LS55* при температуре 300 К, длина волны возбуждающего излучения 360 нм. Регистрация спектров люминесценции проводилась в диапазоне длин волн 450–900 нм с шагом 0,5 нм. Вид спектров ФЛ нанокластеров кремния представлял собой широкий колоколообразный пик, аппроксимируемый с помощью функции Гаусса, с максимумом на длине волны 730 нм и полушириной 170 нм (рис. 2). Такой вид спектра хорошо согласуется с литературными данными о ФЛ нанокластеров кремния, присутствующих в слое диоксида кремния [8–11].

Исследование ФЛ в инфракрасной (ИК) области в структурах, содержащих ОНПК, ле-

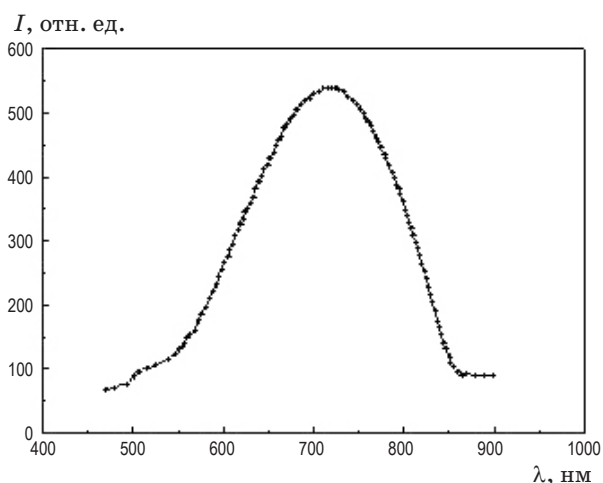


Рис. 2. Спектр ФЛ ОНПК.

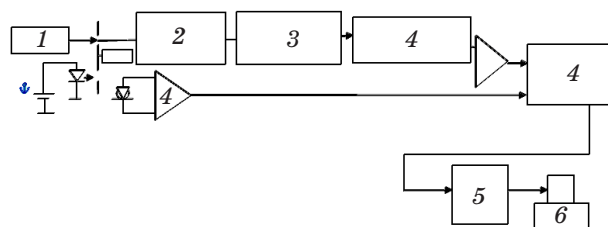


Рис. 3. Схема измерительной установки. Возбуждающий ИК DPSS лазер (1), вакуумный оптический криостат (2), спектрометрический модуль (3), германиевое фотосопротивление с блоком усиления и обработки сигнала (4), УСО (5), ПЭВМ (6).

гированный ионами эрбия, проводилось на автоматизированной установке, блок-схема которой приведена на рис. 3. Установка собрана по модульному принципу и состоит из возбуждающего ИК DPSS лазера (1), излучающего на длине волны 980 нм, вакуумного оптического криостата (2), спектрометрического модуля (монохроматор МДР-23 и синхронный усилитель) (3), охлаждаемого до температуры жидкого азота германиевого фотосопротивления с блоком усиления и обработки сигнала (4), микроконтроллерного устройства связи с объектом (УСО) (5) и управляющей ПЭВМ (6). Установка позволяет проводить исследование фотостимулированных процессов в диапазоне длин волн от 1,0 до 2,5 мкм при температурах от 100–800 К. Обнаружительная способность  $D^*$  охлаждаемого фотоприёмного модуля установки в диапазоне длин волн 1,2–2,0 мкм не менее  $2,5 \times 10^{11}$  см Гц<sup>0,5</sup>/Вт.

Спектры ФЛ образцов ОНПК, легированных ионами эрбия, регистрировались при температурах 100 (рис. 4а) и 300 К (рис. 4б). Спектр ФЛ, измеренный при 100 К, имеет один широкий пик А с максимумом на длине волны 1450 нм и полушириной 75 нм и один узкий пик В с максимумом на длине волны 1540 нм и полушириной около 7 нм. Пик В может быть обусловлен переходами между первым возбуждённым уровнем  $^4I_{13/12}$  и основным уровнем  $^4I_{15/12}$  ионов эрбия [5, 8]. Максимум пика В превышает максимум пика А в полтора раза. Спектр ФЛ, измеренный при комнатной температуре, не содержал широкого пика А на длине волны 1540 нм, а узкий пик В имел максимум на длине волны 1534 нм, полуширина которого увеличилась до 10 нм. Такое смещение пика В в коротковолновую область, а также его уширение хорошо согласуются с результатами,

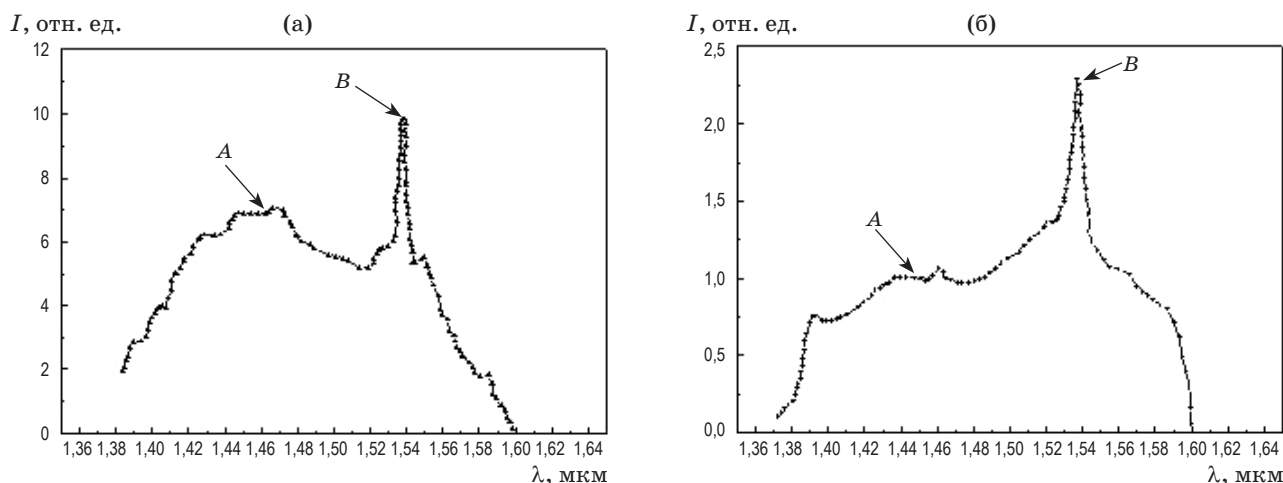


Рис. 4. Спектры ФЛ ОНПК, легированного эрбием, при температурах 100 К (а), 300 К (б).

полученными для ФЛ ионов эрбия, находящимися в матрице диоксида кремния, приведёнными в работах [5, 8, 9]. Широкий пик *B*, присутствующий в спектре ФЛ, измеренном при 100 К, может быть обусловлен рекомбинационными процессами, происходящими на границе раздела  $\text{SiO}_2$ -*nanoSi*. В пользу этого свидетельствует наличие такого широкого пика на графиках ФЛ аморфного кремния, легированного ионами эрбия [12].

### Основные результаты и выводы

Нанопористый кремний, полученный анодным травлением монокристаллического кремния КДБ-10 ориентации (100), позволяет впоследствии сформировать в приповерхностной области пластины кремниевый нанокompозит, пригодный для создания на его основе заглублённых планарных волноводов. Электрофорез

нитрата эрбия способствует введению в объём исходного НПК ионов эрбия, которые находятся в оптически активном состоянии. Дальнейшее термическое окисление слоя НПК создаёт в приповерхностной области кремниевой пластины кремниевый нанокompозит – ОНПК, легированный ионами эрбия. Из результатов исследования спектров ФЛ в ИК области можно сделать вывод о том, что в ОНПК ионы эрбия находятся в оптически активном состоянии.

В этой связи на основе слоя ОНПК, легированного ионами эрбия, возможно создание активных интегрально-оптических структур с ядром из диоксида кремния, работающих в окне прозрачности волоконной оптики и совместимых с существующей кремниевой технологией создания микроэлектронных приборов.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ray I. H., Lefevre Y., Schulz S.A., Vermaulen N., Krauss T.E. Scaling of Raman amplification in realistic slow-light photonic crystal waveguides // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. № 3. P. 035306–035312.
2. Liu X.C., Myronov M., Dobbie A., Morris R.J., Leadley D.R. High quality Ge/Si/Ge multiple quantum wells for photonic applications: grown by reduced pressure chemical vapour deposition and structural characteristics // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 5. P. 055102–055119.
3. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // *УФН*. 2007. Т. 177. № 6. С. 619–638.
4. Григорьев Л.В., Коноров П.П., Михайлов А.В. Селективное поглощение в слое окисленного пористого кремния // *Оптический Журнал*. 2012. Т. 79. № 2. С. 54–58.

5. *Bondarenko V., Varichenko V., Dorofeev A.* Integrated optical waveguide fabricated with porous silicon // *Tech. Phys. Lett.* 1993. V. 19. № 14. P. 463–465.
6. *Бондаренко В.П., Яковцева В.А., Долгий Л.Н., Ворозов Н.Н., Козючиц Н.М., Цыбесков Л.Н., Фуше Ф.* Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25. В. 17. С. 69–73.
7. *Бондаренко В.П., Клышко А.А., Балукани М., Феррари Ф.* Потери на распространение света в изогнутых интегральных волноводах на основе окисленного пористого кремния // *Письма ЖТФ.* 2005. Т. 31. В. 6. С. 17–22.
8. *Bisi O., Ossicini S., Pavesi L.* Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface science report.* 2000. V. 38. № 1–3. P. 1–126.
9. *Polman O.* Erbium imprinted thin film photonic materials // *Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1–39.
10. *Берашевич С.К., Лазарук С.К., Борисенко В.Е.* Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки // *ФТП.* 2006. Т. 40. В. 2. С. 240–245.
11. *Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* The structural and luminescence properties of porous silicon // *Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 3. P. 909–915.
12. *Теруков Е.И., Кузнецов А.Н., Прашин Е.О., Weiser G., Kuehne H.* Фотолюминесценция эрбия в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном фосфором // *ФТП.* 1997. Т. 31. № 7. С. 869–871.