

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОГО СЛОЯ ОКИСЛЕННОГО НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЭРБИЯ

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

^{*}Университет ИТМО, Санкт-Петербург

^{**}АО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: grigoryev@oi.ifmo.ru

Приведены результаты исследования фотолюминесценции и фотопроводимости тонкого слоя окисленного нанопористого кремния, легированного ионами эрбия. Структурные исследования показали наличие в слое кластеров кремния сферической формы с размерами от 5 до 15 нм. Исследование спектров фотолюминесценции показало наличие в них интенсивных пиков, характерных для люминесценции ионов эрбия. Исследование спектральных зависимостей фотопроводимости обнаружило в исследуемом нанокомпозите сложную систему энергетического распределения ловушек, ответственных за фотостимулированную генерацию и рекомбинацию неравновесных носителей заряда.

Ключевые слова: окисленный пористый кремний, фотолюминесценция, фотопроводимость, легирование ионами редкоземельных элементов, нанокомпозит, силикат эрбия.

Коды OCIS: 250.0250, 300.0300, 310.0310, 160.0160

Поступила в редакцию 03.07.2015

Введение

В настоящее время ведутся активные исследования оптических и фотоэлектрических свойств нанокомпозитных материалов из диоксида кремния SiO_2 с включениями кластеров кремния с целью создания на их основе приборов фотоники и интегральной оптики, работающих в спектральном диапазоне от 1,2 до 1,6 мкм [1, 2]. На основе окисленного пористого кремния (ОПК) возможно создание люминесцентных сред, сред с нелинейно-оптическими свойствами, фотонных кристаллов, интегральных световодов, а также фотоприемных структур, интегрируемых в приборы микрофотоники и интегральной оптики [2–4].

Силикаты эрбия Er_2SiO_5 и $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ известны как возможные лазерные среды, совместимые с существующей планарной кремниевой технологией [5]. Они привлекательны для использования в интегральной оптике и микрофотонике ввиду существования у них нескольких каналов излучательной рекомбинации в удобном диапазоне длин волн для волоконной оптики

и интегрально-оптических структур, созданных на основе SiO_2 [6, 7].

Целью настоящей работы являлось исследование фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) слоев кремниевых нанокомпозитов, содержащих фазу силиката эрбия.

Изготовление экспериментальных образцов

В качестве исходного материала для создания слоя 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 технологии КМОП и приборов микрофотоники. Электрохимическое травление (анодирование) поверхности монокристаллического кремния проводилось в горизонтальном реак-

торе из фторопласта по стандартной методике, описанной в работе [8].

Пластины КДБ-10 подвергались анодному травлению в растворе, содержащем 48% HF и C_2H_5OH в соотношении 1:1. Отличие от методики, описанной в публикации [8], заключалось в использовании травильного раствора, содержащего этанол. Анодирование поверхности происходило на части кремниевой пластины при естественном освещении и плотности тока 25 mA/cm^2 . При таком режиме был создан слой пористого кремния (ПК) с размерами пор от 5 до 10 нм [8, 9]. Пористость слоя по данным гравиметрических измерений составляла 60–70%. По данным атомно-силовой микроскопии неоднородность поверхности слоя не превышала 5 нм, что говорит о хороших структурных характеристиках сформированного пористого слоя. После операции анодного травления образцы промывались в деионизованной воде (ТУ ВУ100386629.149-2010) с удельным сопротивлением, измеренным в потоке, не менее 15 МОм см.

У одной части образцов слой ПК легировался ионами эрбия в процессе электрофореза водно-спиртового раствора нитрата эрбия $Er(NO_3)_3$. Для создания легирующего раствора использовались нитрат эрбия марки осч, этиловый спирт и деионизованная вода. Этиловый спирт предварительно перегонялся. Концентрация раствора составляла 0,1 М. Выбор концентраций компонентов легирующего раствора обуславливался необходимостью введения в исходный объем ПК ионов эрбия в концентрации, достаточной, чтобы при последующих технологических операциях по созданию кремниевого нанокомпозита была создана среда, содержащая фазу силиката эрбия и обладающая ярко выраженными люминесцентными свойствами. При проведении процесса легирования ток не превышал 0,5 mA/cm^2 , продолжительность операции легирования – не более 45 мин. Затем образцы высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Вторая часть исходных образцов, содержащих слой ПК, после промывания в деионизованной воде не легировалась, а высушивалась на воздухе при аналогичных условиях. Далее все образцы помещались в печь резистивного нагрева для термического окисления слоя ПК. Температура нагрева печи 1223 К, продолжительность термического окисления – 1 ч. Для снижения термических напряжений образцы

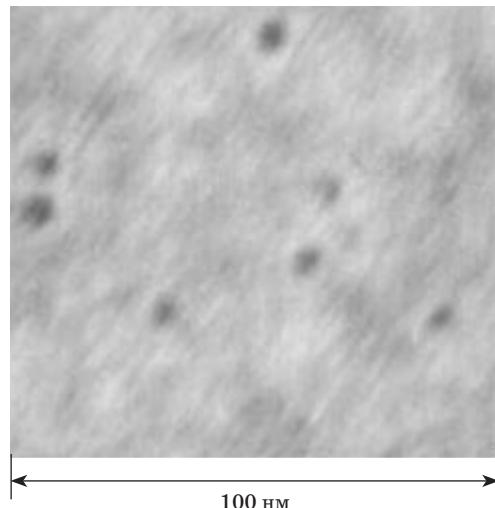


Рис. 1. Электронная микрофотография слоя ОПК.

остывали вместе с печью до комнатной температуры. По данным микроскопических исследований толщина слоя окисленного ПК (ОПК) в обоих случаях не превышала 1,0 мкм. Исследование структуры ОПК проводилось на сканирующем электронном микроскопе НИТАСИ ТМ 3000. Из результатов исследований (рис. 1) видно, что полученный ОПК представлял собой кремниевый нанокомпозит, состоящий из матрицы SiO_2 (серый фон) и нанокластеров кремния (темные включения). Размеры кластеров кремния, присутствующих в матрице SiO_2 , варьировались от 5 до 15 нм и имели преимущественно форму сферы.

Экспериментальные результаты

Исследование спектров пропускания слоев ОПК проводилось в диапазоне длин волн от 1,2 до 12,5 мкм с использованием фурье-спектрометра *Bruker Vertex 70* при температуре 300 К. Методика измерений описана в работе [10]. Вид спектров пропускания образцов ОПК и ОПК, легированного ионами эрбия, совпадал со спектрами пропускания, приведенными в этой работе. Необходимо отметить, что на спектрах пропускания ОПК, легированного ионами эрбия, как и ранее, не выявлено полос, обусловленных поглощением ионами эрбия. Вероятно, это может объясняться малой толщиной слоя сформированного ОПК, легированного эрбием, и невысокой концентрацией ионов эрбия в нем.

Исследование ФЛ ОПК проводилось на флуориметре *Perkin Elmer LS55* в спектральном

диапазоне 450–900 нм при длине волны возбуждающего излучения 360 нм и температуре 300 К. Предварительная продувка сухим азотом измерительной камеры не проводилась. Вид спектров ФЛ кластеров кремния в этом спектральном диапазоне совпадал со спектром ФЛ кластеров кремния, приведенным в публикации [10]. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с литературными данными о ФЛ кластеров кремния, присутствующих в слое SiO_2 [8, 11, 12].

Исследование ФЛ в диапазоне длин волн 1,0–2,0 мкм проводилось на автоматизированной установке, блок-схема которой приведена в работе [10].

Спектр ФЛ образцов, содержащих слой ОПК, не легированный ионами эрбия, регистрировался при температуре 300 К (рис. 2). В сравнении с аналогичными спектрами ФЛ, приведенными в публикации [10], вид спектров образцов ОПК и ОПК, содержащего фазу силиката эрбия, претерпевает кардинальные изменения. Спектр нелегированного ОПК имеет две широкие полосы ФЛ (A и B). Максимум полосы A находится около 1,16–1,2 мкм и имеет полуширину 200 нм, а максимум полосы B расположен в области 1,43–1,5 мкм, а его полуширина составляет 150 нм. Эти полосы (A и B) могут быть обусловлены излучательными переходами носителей заряда с ловушек, находящихся на межфазных границах SiO_2 – кластер Si [11, 13, 14].

Спектр ФЛ образцов ОПК, содержащего фазу силиката эрбия, также регистрировался при температуре 300 К (рис. 3). Спектр имеет одну широкую полосу (A) с максимумом, находящимся около 1,16–1,23 мкм, и полушириной

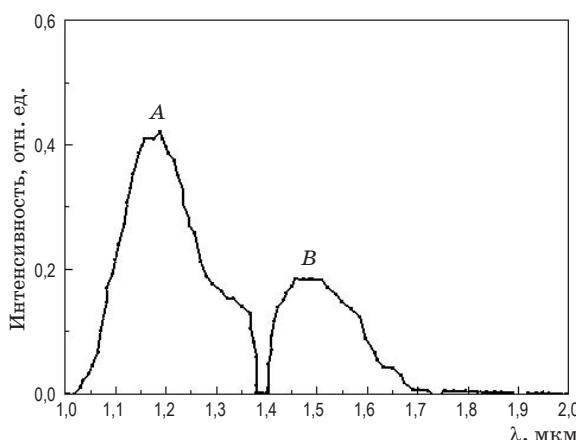


Рис. 2. Спектр ФЛ ОПК в диапазоне длин волн 1,0–2,0 мкм.

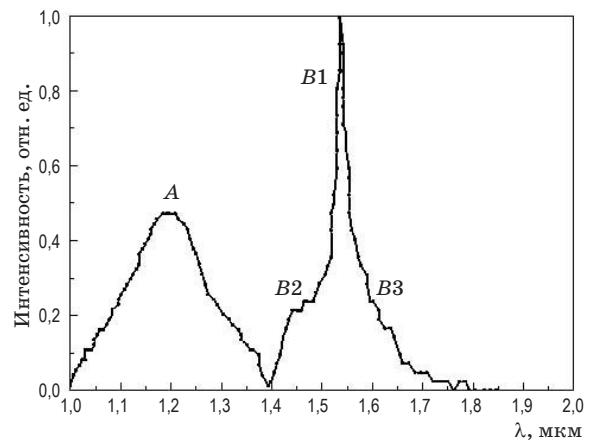


Рис. 3. Спектр ФЛ ОПК, содержащего фазу силиката эрбия, в диапазоне длин волн 1,0–2,0 мкм.

200 нм и длинноволновую полосу более сложной формы с максимумом на 1,54 мкм. Спектральную полосу сложной формы можно интерпретировать как наложение друг на друга трех локальных спектральных полос (B1, B2, B3): узкой полосы люминесценции ионов эрбия (обозначенную как B1) с максимумом на длине волны 1,54 мкм и полушириной около 10 нм и двух более широких спектральных полос (B2 с максимумом на 1,45 мкм и B3 с максимумом на 1,5 мкм, полуширина – 100 нм у каждой полосы). Спектральная полоса B1 в спектре ФЛ может быть обусловлена переходами между первым возбужденным уровнем $^4I_{13/2}$ и основным уровнем $^4I_{15/2}$ ионов эрбия, что совпадает с данными, приведенными в работах [5, 8]. Интенсивность максимума полосы B1 на длине волны 1,54 мкм превышает интенсивность максимумов полос B2 и B3 в четыре раза. Полоса ФЛ (B), присутствующая в спектре нелегированных образцов ОПК, и полоса ФЛ, включающая полосы B2 и B3, в спектре образцов, содержащих фазу силиката эрбия, могут быть обусловлены рекомбинационными процессами, происходящими на границе раздела SiO_2 – кластер Si. В пользу этого свидетельствует присутствие аналогичной широкой полосы на графиках ФЛ кремниевых структур, содержащих ионы эрбия [11, 15]. Уширение полосы B1 хорошо согласуется с результатами, приведенными в работах [5, 8, 9] по ФЛ ионов эрбия, находящихся в матрице SiO_2 .

Исследование процессов ФП осуществлялось по стандартной методике [16] на установке, состоящей из электрометрического усилителя У5-11, программируемого источника и спек-

трометрического модуля, включающего источник излучения (ксеноновая лампа с кварцевым конденсором) и монохроматор МДР-23. Диапазон измеряемых токов составлял 5 пА – 1 мкА, а прикладываемых к структуре напряжений 0–15 В.

На рис. 4 представлена спектральная зависимость ФП нелегированного образца ОПК, а на рис. 5 – аналогичная спектральная зависимость образца ОПК, содержащего фазу силиката эрбия. В обоих случаях измерение фототоков велось при температуре 300 К. Спектральная зависимость фототока (рис. 4) имеет несимметричную колоколообразную форму с широким “крылом” в длинноволновой области. Максимум тока приходится на длину волны 535 нм. Этот график может быть представлен с помощью наложения трех функций Гаусса: одной – с максимумом на длине волны 535 нм и двух, ответственных за длинноволновое “крыло”, с максимумами на 650 и 725 нм.

Спектральная зависимость фототока, протекающего через структуру, может быть описана интегральным уравнением Фредгольма 1-го рода. Для нахождения зависимости распределения ловушек, участвующих в процессах фотогенерации и переноса неравновесных носителей заряда, по энергии активации необходимо решение уравнения Фредгольма 1-го рода методом регуляризации Тихонова–Лаврентьева [17]. В этой связи на основе численного решения уравнения ФП были получены наиболее вероятные значения энергии активации ловушек, обуславливающих генерационно-рекомбинационные процессы в слое нанокомпозита. Таким образом, в слое ОПК наибольшее количество фотостимулированных неравновесных носите-

лей генерируются с моноэнергетических глубоких ловушек, энергия активации которых составляет около 2,32 эВ. За формирование протяженного “крыла” в длинноволновой области спектра фототока могут отвечать ловушки, имеющие распределение в виде двух функций Гаусса. Максимум первой функции находится около 1,71 эВ, энергетическая ширина составляет 0,5 эВ, а максимум второй функции Гаусса – около 1,9 эВ при энергетической ширине 0,3 эВ. Потенциальный барьер на межфазной границе кремний– SiO_2 в случае ОПК составляет не менее 2,7 эВ [18]. Поэтому можно пренебречь надбарьерными механизмами токового транспорта в слое ОПК.

Спектральная зависимость фототока слоя легированного ОПК имеет два максимума с почти равными по амплитуде значениями (рис. 5). График хорошо аппроксимируется с помощью двух функций Гаусса, максимумы которых находятся на длинах волн 480 и 530 нм соответственно. Численная обработка методом слабой регуляризации данных ФП легированного эрбием нанокомпозита позволила получить наиболее вероятные значения энергии активации ловушек, ответственных за генерационно-рекомбинационные процессы, происходящие в объеме образца. В легированном ОПК фотостимулированная генерация неравновесных носителей происходит с системы ловушек, имеющих распределение энергии активации в виде трех функций Гаусса различных положений и ширины, и системы моноэнергетических уровней. Максимум первой функции Гаусса соответствует 2,34 эВ при энергетической ширине 0,8 эВ, максимум второй функции Гаусса – 2,58 эВ,

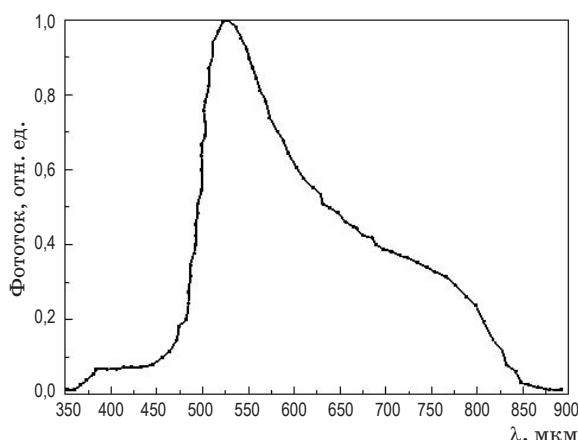


Рис. 4. Спектр ФП нелегированного ОПК.

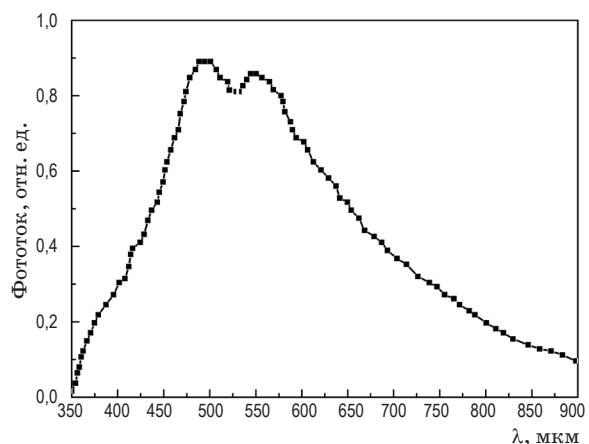


Рис. 5. Спектр ФП ОПК, содержащего фазу силиката эрбия.

а энергетическая ширина составляет 1,1 эВ, третья функция Гаусса имеет максимум 0,6 эВ и энергетическую ширину 0,25 эВ. Система моноэнергетических ловушек состоит из уровней со следующими энергиями активации: 0,4, 0,81, 0,95, 1,5 эВ.

При увеличении тянущего напряжения, прикладываемого к образцу, у обоих типов исследуемых структур не наблюдался сдвиг спектральной зависимости фототока в более коротковолновую область. Этот эффект может быть объяснен тем, что поглощение падающего света и фотоактивация неравновесных носителей заряда с кластеров кремния происходят по всему объему нанокомпозита. Кроме того, транспорт носителей заряда в композите контролируется процессами туннельного переноса фотовозбужденных носителей заряда с кластеров кремния на различные расстояния и ограничивается процессами сильного захвата ловушками, находящимися на межфазных границах SiO_2 – кластер Si [18].

Основные результаты и выводы

Введение этанола в раствор для электрохимического травления позволяет получать слой ПК толщиной 1 мкм с размерами пор от 5 до 10 нм и степенью пористости до 70% при режиме анодирования с токами, в полтора раза большими, чем при режиме анодирования в растворах без этанола. Пористый кремний, созданный по такой технологии травления поверхности монокристаллического кремния, позволяет впоследствии сформировать в приповерхностной области пластины кремниевый наноком-

позит, пригодный для создания на его основе заглубленных планарных волноводов. Термическое окисление слоя ПК позволяет получить нанокомпозит, содержащий кластеры кремния сферической формы с размерами от 5 до 15 нм. Максимальный размер кластеров кремния, находящихся в ОПК, на основе ПК, полученного по технологии электролитического травления в смеси, содержащей этанол, в два раза меньше, чем у ОПК, полученного травлением в смеси без этанола. Метод электрофореза водно-спиртового раствора нитрата эрбия позволяет вводить в объем исходного ПК ионы эрбия, которые после термического окисления находятся в оптически активном состоянии.

В слое ОПК наибольшее количество фотостимулированных неравновесных носителей генерируется с моноэнергетических глубоких ловушек, энергия активации которых составляет около 2,32 эВ. За формирование протяженного “крыла” в длинноволновой области спектральной зависимости ФП могут быть ответственны ловушки, имеющие распределение энергий в виде двух функций Гаусса.

В нанокомпозите, содержащем фазу силиката эрбия, фотостимулированная генерация неравновесных носителей осуществляется системой ловушек, которые имеют сложное распределение по энергии активации, состоящее из трех функций Гаусса с различными положениями максимумов и различной энергетической ширины, и системой моноэнергетических уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (идентификатор ПНИЭР: RFMEFI58114X0006).

* * * * *

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. Hight 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 нанокомпозитов на основе пористых систем // УФН. 2007. Т. 177. № 6. С. 619–638.
4. Михайлов А.В., Григорьев Л.В., Коноров П.П. Селективное поглощение в термически окисленном нанопористом кремнии // Оптический журнал. 2012. Т. 79. № 2. С. 54–58.
5. Wang X.J., Nakajima T., Ishiki H., Kimura T. Fabrication and characterization of Er silicates on SiO_2/Si substrates // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. P. 040906–040909.

6. *Kuck S.* Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 72. P. 515–562.
7. *Stepikhova M., Palmesthofer L., Jantsch W., von Bandeleben H.J., Gaponenko N.V.* 1.5 mm infrared photoluminescence phenomena in Er-doped porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 537–539.
8. *Бондаренко В.П., Клышико А.А., Балукани М., Феррари Ф.* Потери на распространение света в изогнутых интегральных волноводах на основе окисленного пористого кремния // *Письма ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 6. С. 17–22.
9. *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.
10. *Григорьев Л.В., Михайлов А.В.* Фотолюминесценция в окисленном нанопористом кремнии, легированном ионами эрбия // *Оптический журнал.* 2015. Т. 82. № 2. С. 82–86.
11. *Polman O.* Erbium implanted thin film photonic materials // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1–39.
12. *Берашевич С.К., Лазарук С.К., Борисенко В.Е.* Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки // *ФТП.* 2006. Т. 40. № 2. С. 240–245.
13. *Демидов Е.С., Карзанов В.В., Демидова Н.Е., Рассолова И.С., Горшков О.Н., Марычев М.О., Степинхова М.В., Шаронов А.М.* Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии // *ФТП.* 2007. Т. 49. № 3. С. 508–511.
14. *Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J.* The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 3. P. 909–915.
15. *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.
16. *Павлов Л.П.* Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1975. 200 с.
17. *Арсенин В.Я., Тихонов А.Н.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1991. 230 с.
18. *Григорьев Л.В., Григорьев И.М., Заморянская М.В., Соколов В.И., Сорокин Л.М.* Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // *ПЖТФ.* 2006. Т. 32. В. 17. С. 33–41.