

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МИКРОСТРУКТУР**

---

На правах рукописи

**Степихова Маргарита Владимировна**

**ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ ЭРБИЯ В  
КРЕМНИЕВЫХ МАТРИЦАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:**

Доктор физ.-мат. наук, профессор  
З.Ф. Красильник

Нижний Новгород – 2006

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНА $\text{Er}^{3+}$ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	14
1.1. Структура энергетических уровней свободного иона $\text{Er}^{3+}$	14
1.2. Влияние кристаллического поля на энергетическую структуру уровней иона $\text{Er}^{3+}$	15
1.3. Методы получения и люминесцентные свойства легированного эрбием монокристаллического кремния	20
1.4. Фотолюминесценция ионов $\text{Er}^{3+}$ в низкоразмерных кремниевых структурах	33
1.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи	38
ГЛАВА 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1. Образцы c-Si:Er, полученные методом ионной имплантации	40
2.2. Структуры c-Si:Er, выращенные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии	43
2.3. Слои пористого кремния, легированные эрбием	49
2.4. Методы фото- и электролюминесценции	54
2.5. Методы структурного анализа и анализа элементного состава	59
ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНА $\text{Er}^{3+}$ В СТРУКТУРАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ	60
3.1. Спектры фото- и электролюминесценции оптически активных центров иона $\text{Er}^{3+}$ в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er	60
3.2. Влияние дефектов и примесей на интенсивность сигнала фотолюминесценции ионно-имплантированных слоев c-Si:Er	76
3.3. Фотолюминесценция оптически активных центров иона $\text{Er}^{3+}$ в слоях c-Si:Er, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии	81
3.4. Температурная зависимость фотолюминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ в	94

	слоях с-Si:Er	
3.5	Выводы к Главе 3	101
ГЛАВА 4.	ПРИРОДА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ИОНА Er <sup>3+</sup> В СТРУКТУРАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ	103
4.1.	Фотолюминесценция структур <i>por-Si</i> / эрбий-содержащие оксидные пленки, сформированных золь-гель методом	103
4.2.	Фотолюминесцентные свойства слоев <i>por-Si:Er</i> , полученных методом электролитического легирования	109
4.3.	Спектроскопия возбуждения фотолюминесценции слоев <i>por-Si:Er</i>	112
4.4.	Выводы к Главе 4	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		123
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		142

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность** исследования кремния, легированного примесью редкоземельного элемента эрбия, связана, прежде всего, с перспективами использования светоизлучающих структур на основе Si:Er в современных волоконно-оптических системах связи. Используемое в настоящее время в оптических световодах кварцевое волокно имеет абсолютный минимум потерь в области 1.5 мкм и здесь особое значение приобретает развитие эффективных, технологичных и, что наиболее важно, интегрируемых с системами электронной обработки сигнала источников излучения для этого диапазона. В этом плане очевидны перспективы развития структур Si:Er, излучающих на длине волны 1.54 мкм, соответствующей внутриатомному переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$ . В сравнении с используемыми в настоящее время лазерными диодными структурами на основе соединений  $A_3B_5$ , преимуществами разрабатываемых структур Si:Er являются: а) совместимость с базовыми технологиями современной микроэлектроники, до 97% продукции которой производится на кремнии; б) возможность формирования узких спектральных полос излучения, практически не подверженных температурному дрейфу вследствие атомарной природы излучения и в) предполагаемая относительная дешевизна новых источников излучения.

Другой немаловажной причиной, обусловившей пристальное внимание исследователей к структурам Si:Er, является возможность реализации на их основе новых, перспективных схем и устройств кремниевой оптоэлектроники. Как уже отмечалось, кремний является базовым материалом современной микроэлектроники, однако в силу непрямозонности своей энергетической структуры не относится к числу эффективно излучающих материалов. В настоящее время значительные усилия исследователей направлены на поиск возможностей создания светоизлучающих структур на кремнии. Основные направления исследований в этой области связаны с развитием низкоразмерных структур на кремнии и кремниевых твердых растворах, гетероструктур кремний-прямозонный полупроводник, структур, использующих излучательные свойства структурных дефектов в кремнии, а также структур, задействующих принципы оптически активирующего легирования кремния примесями редкоземельных элементов. Создание эффективных светоизлучающих устройств на основе Si:Er, в принципе, позволило бы решить проблему увеличения скорости обмена информацией на меж- и внутричиповом уровне в схемах современных компьютеров, объединяя на одном кремниевом чипе устройства, выполняющие электронные и оптические функции.

Решение этих задач невозможно без ответа на фундаментальные вопросы физики активированных сред, легированных примесями редкоземельных элементов, такие, как: вопрос о положении в кристаллической решетке исходного материала и микроскопической структуре оптически активного центра редкоземельного иона, вопрос о взаимодействии редкоземельных ионов с другими примесями и их влиянии на оптическую активность редкоземельных ионов, вопрос об энергетической структуре оптически активного центра, а также вопросы, касающиеся механизмов и процессов возбуждения и девозбуждения редкоземельной примеси в твердотельных матрицах. Большинство из этих вопросов остаются открытыми для материалов Si:Er.

В данной диссертационной работе изучена природа и структура оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , вносящих преимущественный вклад в сигнал фото- и электролюминесценции структур монокристаллического (c-Si:Er) и пористого (*por*-Si) кремния, рассмотрены условия их формирования, и процессы возбуждения и девозбуждения редкоземельной примеси в кремниевых матрицах.

#### **Цели работы:**

1. Исследование условий формирования оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  и их природы в структурах c-Si:Er, полученных методами ионной имплантации и сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, оптимизация эффективности их люминесценции.
2. Выявление процессов, определяющих температурное гашение люминесценции эрбиевой примеси в кремниевых матрицах.
3. Определение особенностей электролюминесценции (ЭЛ) оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  в монокристаллическом кремнии.
4. Исследование условий формирования, механизмов возбуждения и температурного гашения люминесценции оптически активных центров эрбия в низкоразмерных структурах пористого кремния (*por*-Si).

#### **Научная новизна работы**

1. Методом фурье-спектроскопии высокого разрешения детально исследована тонкая структура спектров фотолюминесценции (ФЛ) ионно-имплантированных слоев c-Si:Er.
2. Впервые обнаружены и описаны серии оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , вносящих основной вклад в люминесцентный отклик ионно-имплантированных структур c-Si:Er.

3. В структурах  $c\text{-Si:Er}$ , полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), обнаружен и изучен новый оптически активный центр иона  $\text{Er}^{3+}$  - центр Er-1, относящийся к кислород-содержащим центрам иона  $\text{Er}^{3+}$  орторомбической симметрии.
4. Разработаны и исследованы низкоразмерные структуры пористого кремния, легированные эрбием электролитическим методом. Выделены два типа оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в этих материалах, различающихся местоположением редкоземельной примеси в пористой матрице. Показано, что основной вклад в сигнал ФЛ этих структур при комнатной температуре обусловлен оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , локализованными в аморфном приповерхностном слое пористого кремния оксидной природы.
5. Показано, что преимущественный вклад в сигнал ФЛ структур  $por\text{-Si/эрбий}$ -содержащие золь-гель пленки вносят оптически активные центры редкоземельной примеси, локализованные в пленках золь-гелей, обнаружено значительное влияние структурных дефектов в кремнии на люминесцентный отклик образцов в диапазоне 1.54 мкм.
6. Впервые показано, что температурная стабильность люминесценции диодных структур  $c\text{-Si:Er}$  в режиме пробоя  $p\text{-}n$  перехода и наблюдаемый сигнал ЭЛ при комнатной температуре связаны с формированием в структурах центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии.

### **Научная и практическая значимость работы**

Полученные в работе новые результаты являются важными как для понимания фундаментальных свойств легированных эрбием кремниевых структур, в частности, процессов встраивания ионов Er в кремниевую матрицу и условий формирования излучающих центров редкоземельного иона, так и для выяснения принципов формирования светоизлучающих приборных структур на кремнии, представляющих интерес для схем современной оптоэлектроники. В работе:

- классифицированы серии оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдаемых в материалах монокристаллического и пористого кремния, легированных эрбием, выделены серии линий ФЛ, принадлежащих различным центрам редкоземельной примеси; для центров, вносящих преимущественный вклад в сигнал ФЛ, определена энергетическая структура уровней расщепления мультиплетов иона  $\text{Er}^{3+}$ ;

- методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии получены структуры c-Si:Er с внутренней квантовой эффективностью ФЛ, превышающей 20% при  $T = 4.2 \text{ K}$ ;
- разработаны способы формирования легированных эрбием низкоразмерных структур на основе пористого кремния, излучающих при комнатной температуре;
- продемонстрирован новый тип структур на основе c-Si:Er – периодические, селективно легированные структуры Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si, характеризующиеся повышенной интенсивностью ФЛ;
- определены условия формирования диодных структур на основе c-Si:Er, обеспечивающие наблюдение интенсивного сигнала ЭЛ редкоземельной примеси при комнатной температуре.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В монокристаллах кремния, выращенных методами Чохральского и бестигельной зонной плавки, в зависимости от условий имплантации и последующей температурной обработки происходит формирование оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической и аксиальной симметрий, а также низкосимметричных центров, аналогичных по своим люминесцентным свойствам центрам, наблюдаемым в легированных эрбием материалах оксида кремния.
2. В эпитаксиальных слоях c-Si:Er, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, происходит формирование преимущественно одного типа центров люминесценции, связанного с примесью эрбия – кислород-содержащего центра иона  $\text{Er}^{3+}$  орторомбической симметрии, либо низкосимметричных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , связанных с  $\text{SiO}_x$  преципитатными включениями в кремнии. Использование принципов селективного легирования редкоземельной примесью в периодических структурах Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si позволяет значительно (на порядок и более) увеличить интенсивность люминесценции.
3. В пористом кремнии, легированном эрбием, фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм при комнатной температуре связана с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , локализованными в приповерхностном оксидном слое.

### **Апробация результатов работы**

Результаты диссертационной работы опубликованы в 27 статьях в реферируемых научных журналах и сборниках, и докладывались на 22 международных и всероссийских конференциях и совещаниях: на 24-ой, 25-ой и 26-ой международных конференциях по

физике полупроводников (ICPS-98, Иерусалим, Израиль, 1998г.; ICPS-2000, Осака, Япония, 2000г. и ICPS-2002, Эдинбург, Великобритания, 2002г.); международной конференции материаловедческого сообщества (MRS Spring Meeting 2005, Сан-Франциско, США, 2005г.); международных конференциях Европейского материаловедческого сообщества (E-MRS Spring Meeting в 1998 и 2000 гг., Страсбург, Франция); 3-ей, 5-ой и 6-ой Всероссийских конференциях по физике полупроводников (Москва, 1997г., Н. Новгород, 2001г., Санкт-Петербург, 2003г.); 18-ой, 19-ой и 20-ой международных конференциях по физике дефектов в полупроводниках (ICDS-18, Сендей, Япония, 1995г.; ICDS-19, Авейро, Португалия, 1997г.; ICDS-20, Беркли, США, 1999г.); 8-ом и 9-ом международных совещаниях “Gettering and defect Engineering in Semiconductor Technology” (GADEST’99, Хёёр, Швеция, 1999г. и GADEST’01, Катанья, Италия, 2001г.); 10-ой международной конференции по молекулярно-лучевой эпитаксии (Канны, Франция, 1998г.); международной конференции “Silicon Epitaxy and Heterostructures” (Цао, Мияджи, Япония, 1999г.); международном совещании НАТО по передовым направлениям исследований в области создания лазера на кремнии (NATO Advanced Research Workshop “Towards the first silicon laser”, Тренто, Италия, 2002г.); международной конференции Nanomeeting-2005 (Минск, Беларусь, 2005); всероссийском совещании “Наноструктуры на основе кремния и германия” (Н. Новгород, 1998г.) и всероссийских совещаниях “Нанопотоника” (Н. Новгород 1999г., 2000г., 2002г.). Результаты работы были представлены и обсуждались на семинарах ИФМ РАН и семинарах Института физики твердого тела университета г. Линц (Австрия).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [A1-A56]. Полный список опубликованных работ по теме диссертации включает 27 статей в реферируемых научных журналах и сборниках и 29 публикаций в сборниках тезисов докладов и трудов конференций, симпозиумов и совещаний. Список работ приводится в заключительном разделе диссертации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы, содержащего 144 наименования. Объем диссертации составляет 144 страницы, включая 66 рисунков и 3 таблицы.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность выбранной темы исследования, показана ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели работы, а также представлены сведения о структуре и содержании работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** обсуждается состояние проблемы, которой посвящена диссертационная работа, определен круг задач диссертационного исследования. В разделах 1.1 и 1.2 приведены данные об энергетической структуре уровней редкоземельного иона  $\text{Er}^{3+}$  в свободном состоянии и в твердотельных матрицах, описаны влияние кристаллического поля на энергетическую структуру мультиплетов редкоземельного иона и методы теоретического анализа расщепления энергетических уровней в полях различной симметрии. В разделе 1.3 обсуждаются имеющиеся в литературе сведения о методах получения и люминесцентных свойствах структур монокристаллического кремния, легированных эрбием. Рассмотрены вопросы, связанные с проблемами внедрения примеси эрбия в кремниевую матрицу, обсуждаются имеющиеся представления о положении иона эрбия в решетке кремния, о структуре оптически активного центра и механизмах взаимодействия редкоземельной примеси с примесями других элементов, в частности, с кислородом, и с дефектами кристаллической решетки. Приводятся данные о механизмах и процессах возбуждения и девозбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кремниевых матрицах. В разделе 1.4 рассмотрены вопросы, связанные со спецификой возбуждения и особенностями люминесценции ионов эрбия в низкоразмерных структурах на основе кремния. В заключение сформулированы задачи диссертационного исследования (раздел 1.5).

В **Главе 2** изложены основные сведения о методах формирования, структурных свойствах и составе исследованных образцов, приводится описание используемых в работе методов исследования.

В разделе 2.1 приведены данные об образцах  $\text{c-Si:Er}$ , полученных методом ионной имплантации. Рассмотрены структуры монокристаллического кремния, имплантированные ионами эрбия с энергиями 2 МэВ, 600 и 300 кэВ, дозы имплантации -  $10^{12} \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Дается описание условий имплантации, включая имплантацию солегирующими примесями, и режимов послеимплантационного отжига.

Метод сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии изложен в разделе 2.2. Для роста структур  $\text{c-Si:Er}$  в работе использовались две методики сублимационной МЛЭ, различающиеся по типу источников редкоземельной примеси: методика роста из поликристаллического источника кремния, легированного эрбием, и методика,

использующая металлический эрбий в качестве источника примеси. В разделе дано описание используемых методик и условий роста, приведены данные исследований элементного состава и структурных параметров выращенных слоев c-Si:Er.

В разделе 2.3 описаны условия получения слоев пористого кремния и методы легирования редкоземельной примесью. Рассмотрены методы ионной имплантации, электролитического легирования и легирования слоев *por*-Si из эрбий-содержащих золь-гель пленок. В работе исследовались структуры *por*-Si/эрбий-содержащие золь-гель пленки на основе оксидов кремния, титана и железа.

В разделе 2.4 описаны экспериментальные методы люминесцентного анализа структур: методы фото- и электролюминесценции, спектроскопии возбуждения ФЛ, методики измерений временных и температурных зависимостей сигнала ФЛ.

В заключение, в разделе 2.5 рассмотрены используемые в работе методы структурного анализа и анализа элементного состава исследуемых образцов.

В **Главе 3** представлены результаты исследований люминесцентных свойств слоев c-Si:Er, полученных методами ионной имплантации и сублимационной МЛЭ, где основное внимание уделялось изучению спектров фото- и электролюминесценции и выделению в них отдельных серий линий, связанных с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , анализу структуры и симметрии наблюдаемых центров, исследованию влияния солегирующих примесей на интенсивность сигнала ФЛ и условия формирования центров. В работе также рассмотрены проблемы температурного гашения люминесценции эрбиевой примеси.

Раздел 3.1 посвящен анализу оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , вносящих преимущественный вклад в сигнал фото- и электролюминесценции ионно-имплантированных слоев c-Si:Er, где рассматриваются следующие типы центров:

- центр иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии, представленный пятью линиями в спектрах люминесценции:  $6504.8 \text{ см}^{-1}$ ,  $6426.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6348.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6256.0 \text{ см}^{-1}$  и  $6087.0 \text{ см}^{-1}$  (центр Er-C);

- кислород-содержащие центры иона  $\text{Er}^{3+}$  аксиальной симметрии, так называемые центры Er-O1 и Er-O2, представленные в спектрах ФЛ сериями линий:  $6507.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $6472.8 \text{ см}^{-1}$ ,  $6437.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $6384.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $6314.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $6229.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6173.0 \text{ см}^{-1}$  (серия Er-O1) и  $6508.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $6471.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6438.2 \text{ см}^{-1}$ ,  $6386.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6314.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $6229.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6173.0 \text{ см}^{-1}$  (серия Er-O2);

- низкосимметричные центры иона  $\text{Er}^{3+}$ , связанные со структурными дефектами в кремнии: ED-1 ( $6498.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $6498.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $6498.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6497.5 \text{ см}^{-1}$ ), ED-2 ( $6464.4 \text{ см}^{-1}$ ), ED

(6504.1  $\text{см}^{-1}$  и 6503.4  $\text{см}^{-1}$ ), центры иона  $\text{Er}^{3+}$  с характерным положением линий ФЛ в высокоэнергетической области спектра (6528  $\text{см}^{-1}$ , 6538  $\text{см}^{-1}$ , 6549.4  $\text{см}^{-1}$ );

– центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии, представленные в спектрах фото и электролюминесценции неоднородно уширенной линией (ширина линии  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ ) с максимумом на длине волны 6497  $\text{см}^{-1}$  и характерным плечом в диапазоне 6470  $\text{см}^{-1}$ .

Показаны условия формирования центров в образцах, полученных при разных условиях имплантации и послеимплантационного отжига, приводится анализ структуры штарковских уровней расщепления мультиплетов иона  $\text{Er}^{3+}$ .

По результатам исследований диодных структур с ионно-имплантированными слоями c-Si:Er делается вывод о структуре оптически активного центра иона  $\text{Er}^{3+}$ , вносящего преимущественный вклад в сигнал ЭЛ при комнатной температуре.

В разделе 3.2 рассмотрено влияние дефектов и примесей на интенсивность сигнала ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er. В люминесцентном отклике слоев выделены серии линий ФЛ дислокационной природы (линии D1 и D2 в серии линий «дислокационной люминесценции»), отличающиеся характерными температурными зависимостями и зависимостями от давления. Высказывается предположение о локализации структурных нарушений кремниевого слоя вблизи границы профиля распределения эрбиевой примеси. Показано, что солегирование слоев c-Si:Er мелкими примесями (В и Р) в диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (концентрация  $\text{Er} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) приводит к значительному уменьшению сигнала ФЛ, связанного с примесью Er. Наблюдаемое влияние примесей В и Р объясняется процессами оже-девозбуждения редкоземельной примеси.

В разделе 3.3 приведены результаты исследований структур c-Si:Er, выращенных методом сублимационной МЛЭ, рассмотрены однородно легированные слои c-Si:Er, и периодические, селективно легированные структуры Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si.

Показано, что в зависимости от условий роста и последующей процедуры отжига, в эпитаксиальных слоях c-Si:Er, выращенных из поликристаллических источников кремния, легированных эрбием, формируются центры преципитатного  $\text{SiO}_x\text{:Er}$  типа, кислородсодержащий центр Er-O1, и новый, впервые идентифицированный в этих материалах, центр Er-1, представленный серией линий 6502  $\text{см}^{-1}$ , 6443  $\text{см}^{-1}$ , 6433  $\text{см}^{-1}$ , 6392  $\text{см}^{-1}$ , 6342  $\text{см}^{-1}$ , 6336  $\text{см}^{-1}$ , 6268  $\text{см}^{-1}$  и 6231  $\text{см}^{-1}$ . Обсуждается структура и симметрия обнаруженного центра.

В спектрах ФЛ эпитаксиальных слоев c-Si:Er, выращенных из металлического источника Er, выделен вклад углерод-содержащих центров иона Er<sup>3+</sup>, характеризующихся спектральным откликом в диапазоне длин волн 6489 – 6493 см<sup>-1</sup>. Наиболее интенсивный сигнал ФЛ в этих образцах наблюдался при относительно низких уровнях легирования редкоземельной примесью ([Er] ≤ 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>).

Обсуждаются результаты исследований структур нового типа, формируемых на базе c-Si:Er – периодических селективно легированных структур Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si. Показано, что по интенсивности ФЛ структуры этого типа значительно превосходят однородно легированные слои c-Si:Er. Наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ объясняется увеличением темпа генерации экситонов в нелегированных промежуточных слоях Si и, как следствие, увеличением эффективности возбуждения редкоземельной примеси в селективно легированных структурах.

Приводятся оценки внешней и внутренней квантовой эффективности фотолюминесценции полученных структур.

В разделе 3.4 обсуждаются результаты исследований температурных зависимостей сигнала ФЛ, проведенных для разного типа оптически активных центров иона Er<sup>3+</sup> в ионно-имплантированных и эпитаксиальных слоях c-Si:Er. В спектрах ФЛ при повышенных температурах выделены серии “горячих” линий ФЛ, соответствующих переходам с возбужденных уровней мультиплета <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> на уровни мультиплета <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> иона Er<sup>3+</sup>. Рассмотрены вопросы, связанные с температурным гашением ФЛ, где показана роль процессов возбуждения и де-возбуждения редкоземельной примеси.

По результатам спектрального анализа ФЛ построены энергетические диаграммы расщепления мультиплетов <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> и <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> иона Er<sup>3+</sup> для оптически активных центров Er-C, Er-O1, Er-O2 и Er-1.

В **4-ой Главе** работы представлены результаты исследований структур пористого кремния, легированных эрбием. Рассматриваются особенности формирования оптически активных центров иона Er<sup>3+</sup> в этих материалах, где особое внимание уделяется вопросу о природе центра, ответственного за сигнал ФЛ при комнатной температуре.

В разделе 4.1 рассмотрены особенности ФЛ структур *por*-Si/эрбий-содержащие золь-гель пленки. Показан значительный вклад в люминесцентный отклик структур линий ФЛ дислокационной природы, являющихся следствием условий подготовки образцов и их высокотемпературной обработки. В образцах *por*-Si/эрбий-содержащие пленки оксидов титана и железа выделена тонкая структура спектров ФЛ, наблюдаемых вплоть до комнатной температуры. По результатам сравнительных измерений ФЛ структур *por*-

Si/эрбий-содержащие золь-гель пленки и порошков исходных золь-гелей делается вывод о преимущественной локализации оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в эрбий-содержащих пленках и их слабом взаимодействии с матрицей пористого кремния.

В образцах *por-Si:Er*, полученных методом электролитического легирования обнаружено формирование двух типов оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , различающихся временами релаксации и температурными зависимостями сигнала ФЛ (раздел 4.2). Сигнал ФЛ в этих структурах претерпевает лишь незначительное (примерно в 8 раз) гашение с ростом температуры от 4.2 до 360К и определяется оптически активным центром иона  $\text{Er}^{3+}$  с линией ФЛ на длине волны 1.539 мкм. По результатам проведенных исследований спектроскопии возбуждения ФЛ (раздел 4.3) делается вывод о природе и местоположении наблюдаемых центров иона  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что центр, вносящий основной вклад в сигнал ФЛ при комнатной температуре, связан ионами  $\text{Er}^{3+}$ , локализованными в приповерхностном, оксидном слое *por-Si*. Центр другого типа, с максимумами ФЛ на длинах волн 1.548 и 1.545 мкм, характеризуемый сильным гашением сигнала ФЛ при повышенных температурах ( $T > 60 \text{ K}$ ), относится к центрам иона  $\text{Er}^{3+}$ , локализованным в нанокристаллических включениях (волокнах) пористого кремния. Наблюдаемая для этого центра тонкая структура спектров возбуждения ФЛ свидетельствует о локализации центра в кристаллической матрице с аксиальной симметрией кристаллического поля. По результатам исследований спектроскопии возбуждения ФЛ и спектроскопии ФЛ с селективным возбуждением для центра построена энергетическая диаграмма расщепления мультиплетов  $^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  и  $^4\text{I}_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ .

**В Заключение** сформулированы основные результаты работы.

# ГЛАВА 1. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНА $\text{Er}^{3+}$ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В данной главе проведен анализ имеющихся в научной литературе данных, касающихся особенностей люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кремниевых матрицах, обсуждаются процессы, определяющие оптическую активность редкоземельной примеси в монокристаллическом кремнии и низкоразмерных кремниевых структурах, формулируются задачи диссертационной работы.

## 1.1. Структура энергетических уровней свободного иона $\text{Er}^{3+}$

Как известно, эрбий является редкоземельным элементом, принадлежащим к группе лантаноидов с электронной конфигурацией  $[\text{Xe}]-4f^{12}6s^2$ . Элементы этой группы отличает наличие не полностью заполненной 4f-оболочки, чем объясняется сходство их химических и физических свойств. Для ионов редкоземельных элементов в разных матрицах характерны атомно-подобные спектры люминесценции, энергетическое положение которых не зависит (с учетом малости Штарковского расщепления) от материала, в который внедрен редкоземельный ион, и определяется энергетической структурой уровней 4f оболочки.

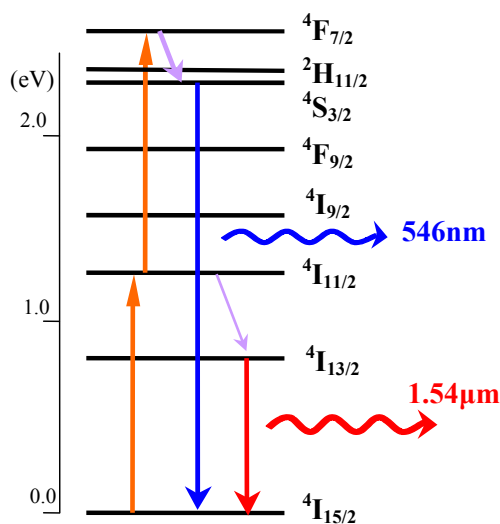
В общем случае структура энергетических уровней свободного иона может быть рассчитана из уравнения Шредингера в представлении гамильтониана членами, учитывающими кинетическую энергию электронов, кулоновское взаимодействие электронов, кулоновское взаимодействие электронов с ядром атома, а также спин-орбитальное взаимодействие электронов 4f оболочки. Здесь основной вклад в энергетическое расщепление уровней вносят компоненты кулоновского межэлектронного и спин-орбитального взаимодействий, являющиеся сферически несимметричными функциями. С учетом кулоновского взаимодействия уровни свободного иона  $\text{Er}^{3+}$  расщепляются на 17 подуровней, термов, энергетическое положение которых определяется полным орбитальным и спиновым моментами. Для иона эрбия основным является терм  $^4I_1$ , энергетически удаленный от первого возбужденного терма ( $^4F$ ) на  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Вклад спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению основного терма редкоземельного иона на 4 мультиплета со значениями полного углового момента, изменяющимися от  $15/2$  до  $9/2$  – мультиплеты  $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  и  $^4I_{9/2}$ , соответственно. При расчетах структуры энергетических уровней свободного иона необходимо учитывать

реализуемый для иона  $\text{Er}^{3+}$  случай промежуточной связи, т.е. равнозначность вкладов кулоновского и спин-орбитальных взаимодействий. Результаты таких расчетов приведены на рис. 1а [1,2].

Энергии уровней и длины волн оптических переходов в 4f оболочке иона  $\text{Er}^{3+}$

	$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$
$^4\text{I}_{15/2}$	0.0	0.0
$^4\text{I}_{13/2}$	6485	1.542
$^4\text{I}_{11/2}$	10123	0.988
$^4\text{I}_{9/2}$	12345	0.810
$^4\text{F}_{9/2}$	15182	0.659
$^4\text{S}_{3/2}$	18299	0.547
$^2\text{H}_{11/2}$	19010	0.526
$^4\text{F}_{7/2}$	20494	0.488
$^4\text{F}_{5/2}$	22181	0.451
$^4\text{F}_{3/2}$	22453	0.445
$^2\text{H}_{9/2}$	24475	0.409
$^4\text{G}_{11/2}$	26376	0.379

a)



b)

Рис. 1.1. Таблица энергетических уровней свободного иона  $\text{Er}^{3+}$  [1] (а), диаграмма переходов в 4f оболочке иона  $\text{Er}^{3+}$  (б).

На рис. 1.1b схематически показаны электронные переходы в 4f-оболочке иона  $\text{Er}^{3+}$ , представляющие наибольший интерес с точки зрения их практических применений. В настоящее время реализуются твердотельные лазеры и лазеры на оптических волокнах, излучающие в видимой области спектра (переход  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  на длине волны 546 нм), и лазеры диапазона 1.54 мкм (переход  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) [3-5]. Последний является рабочим диапазоном в современных волоконно-оптических системах связи и представляет основной интерес для данной диссертационной работы.

## 1.2. Влияние кристаллического поля на энергетическую структуру уровней иона $\text{Er}^{3+}$

Для свободного иона  $\text{Er}^{3+}$  излучательные переходы в 4f оболочке запрещены правилами отбора по четности для электрон-дипольных переходов и могут реализовываться в твердотельных матрицах при условии смешения 4f волновых функций с волновыми функциями противоположной четности. В данном случае смешение

волновых функций обеспечивается двумя механизмами: взаимодействием с электростатическим полем решетки и тепловыми колебаниями решетки. Другим следствием взаимодействия с полем решетки является штарковское расщепление энергетических уровней редкоземельного иона. Наиболее устойчиво в твердотельной матрице трехкратно ионизованное состояние редкоземельного иона - ион  $\text{Er}^{3+}$  с конфигурацией  $4f^{11}5s^25p^6$ , имеющий одиннадцать электронов в 4f оболочке.

В твердотельных матрицах взаимодействие с электростатическим полем решетки приводит к расщеплению  $(2J+1)$ -кратно вырожденных мультиплетов свободного иона, величина расщепления определяется силой взаимодействия 4f-электронов с полем решетки и составляет порядка нескольких сотен обратных сантиметров [1]. Число компонент в расщеплении спин-орбитальных мультиплетов зависит от симметрии кристаллического поля. Как известно из теории групп, в полях кубической симметрии мультиплеты термина  $^4I$  расщепляются на серии  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  подуровней, число которых зависит от значения полного углового момента. Для мультиплетов с  $J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$  и  $7/2$  расщепление принимает вид:

$$\begin{aligned} J=15/2 &\rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8; & J=13/2 &\rightarrow \Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8; & J=11/2 &\rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8; \\ J=9/2 &\rightarrow \Gamma_7 + 2\Gamma_8; & J=7/2 &\rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_8$  – дублетные и квадруплетные уровни, соответственно [1,2]. Вырождение последних снимается в полях более низкой симметрии.

Схематически расщепление мультиплетов  $^4I_{15/2}$  и  $^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  в полях кубической ( $T_d$ ) и более низкой симметрий показано на рис. 1.2. В случае кубической симметрии, кристаллическое поле, создаваемое атомами окружения редкоземельного иона приводит к расщеплению 16-тикратно вырожденного основного состояния  $^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  на два дублетных ( $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ ) и три квадруплетных ( $\Gamma_8$ ) уровня. В полях более низкой симметрии квадруплетные уровни дополнительно расщепляются на два двукратно вырожденных уровня. Соответственно, в зависимости от симметрии поля, в спектрах ФЛ редкоземельного иона при низкой температуре (условие заполнения основного уровня мультиплета  $^4I_{13/2}$ ) следует ожидать наличия пяти, либо восьми пиков ФЛ, соответствующих  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  переходам в 4f оболочке.

Вклад кристаллического поля в расщепление энергетических уровней редкоземельного иона рассматривается в рамках теории возмущений. Как правило, такой подход правомерен в слабых полях, т.е. при условии малости величины расщепления в кристаллическом поле по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, что имеет





Последовательность и энергетическое расщепление уровней спин-орбитальных мультиплетов с определенным полным угловым моментом могут быть рассчитаны для каждого конкретного случая кристаллического поля.

Рассмотрим наиболее простой, детально изученный в литературе случай кристаллического поля кубической симметрии. В кубической симметрии индексы  $k$  в записи эквивалентных операторов (1.2) принимают значения, соответствующие тетраэдрической (4) и октаэдрической (6) координациям атомов. Гамильтониан кристаллического поля в этом случае записывается в виде [6]:

$$H_{cub} = B_4 O_4 + B_6 O_6 = B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21O_6^4), \quad (1.3)$$

где  $O_k^q$  - эквивалентные операторы кристаллического поля (операторы Стивенса),  $B_4$  и  $B_6$  - параметры кристаллического поля 4-го и 6-го порядков:

$$B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \langle J \| \beta \| J \rangle, \quad B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \langle J \| \gamma \| J \rangle, \quad (1.4)$$

для мультиплета с угловым моментом  $J = 15/2$  значения [6]:

$$\langle J \| \beta \| J \rangle = 4.44 \cdot 10^{-5}, \quad \langle J \| \gamma \| J \rangle = 2.0699 \cdot 10^{-6} \quad (1.5)$$

При анализе расщепления энергетических уровней мультиплетов в матрицах с преобладанием ионного типа связи можно воспользоваться простой моделью точечных зарядов, что позволяет непосредственно рассчитать параметры  $A_4$  и  $A_6$  [2].

Как правило, при расчетах энергетического расщепления уровней в полях кубической симметрии используется запись гамильтониана в так называемых LLW параметрах (параметры, введенные авторами Lea, Leask, Wolf [6]), параметрах  $x$  и  $W$ . Параметр  $x$  вводится для учета одновременного вклада в гамильтониан полей атомов тетраэдрической и октаэдрической координаций и изменяется в пределах от +1 до -1. По смысловому значению параметр  $x$  описывает положение редкоземельного иона в кристаллической решетке кубической симметрии. Для кремния положительные значения параметра  $x$  соответствуют положению внедрения, отрицательные - положению замещения редкоземельного иона. С учетом ввода параметра  $x$ , параметры кристаллического поля записываются в виде:

$$B_4 = \frac{Wx}{F(4)}, \quad B_6 = \frac{W(1-|x|)}{F(6)}, \quad (1.6)$$

где  $F(4)$  - некоторые положительные множители, общие для всех матричных элементов  $O_k^q$  с данным  $k$ , вводимые для нормировки матричных элементов четвертого и шестого порядков. Для мультиплетов с полным угловым моментом  $J = 15/2$  множители  $F(4)$  и  $F(6)$  равны, соответственно 60 и 13860. Параметр  $W$  - энергетический множитель,

позволяющий привести реальный спектр расщепления энергетических уровней к теоретическому. Результаты теоретического расчета расщепления энергетических уровней мультиплетов с  $J = 15/2$  и  $J = 13/2$  в полях кубической симметрии приведены на рис. 1.3.

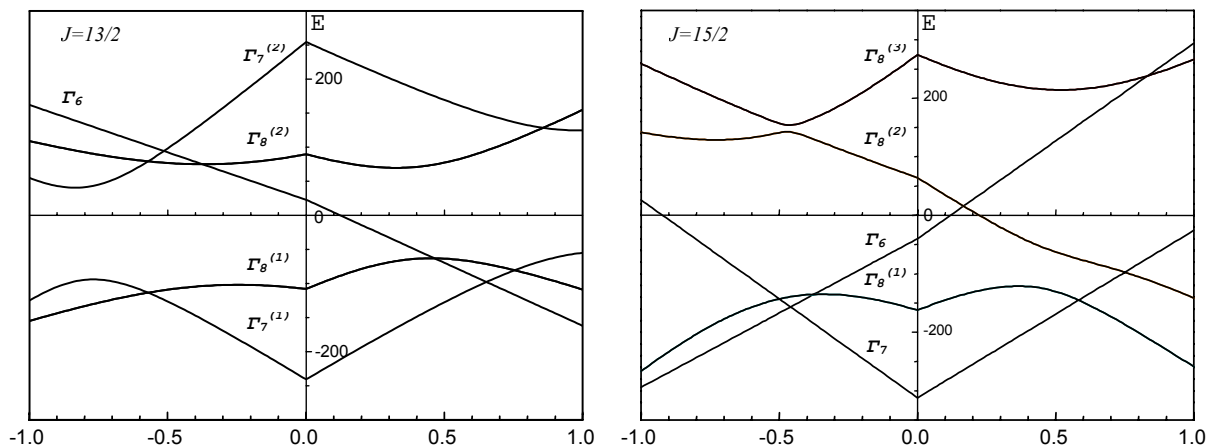


Рис. 1.3. Расщепление мультиплетов  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{15/2}$  редкоземельного иона в кристаллическом поле кубической симметрии [6]. Зависимости приведены в координатах  $E(x)$ , где  $x$  – параметр, учитывающий вклад в гамильтониан тетраэдрических и октаэдрических координаций атомов ближайшего окружения, и описывающий, по своему смысловому значению, положение редкоземельного иона в кристаллической решетке кубической симметрии. Для случая c-Si положительные значения параметра  $x$  соответствуют положению внедрения, отрицательные – положению замещения редкоземельного иона.

Приведенный анализ расщепления энергетических уровней иона  $Er^{3+}$  будет использован далее в работе для интерпретации экспериментально наблюдаемых спектров фото- и электролюминесценции и анализа природы и микроскопической структуры оптически активных центров, связанных с ионом эрбия, в кремниевых матрицах. Здесь и далее под *оптически активным центром иона  $Er^{3+}$*  мы будем понимать центр, участвующий в процессе люминесценции (фото- и электро-) и характеризующийся выделенным спектром в люминесцентном отклике исследуемых структур. При этом следует различать “изолированный” центр иона эрбия, находящегося в кристаллическом поле определенной симметрии с сохранением симметрии дальнего порядка. Сигнал люминесценции этого центра представляет собой спектр с характерной “тонкой” структурой линий - 5 или 8 линий для перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в зависимости от типа симметрии, как следует из приведенного выше анализа. К другому типу относятся центры иона  $Er^{3+}$  в матрице с отсутствием симметрии кристаллического поля дальнего порядка, т.е. в аморфных материалах, как, например, в стеклах, оксиде кремния ( $SiO_2$ ), к ним же можно отнести кристаллические материалы с сильно нарушенной структурой. Спектр

люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в этом случае представляет собой бесструктурную, неоднородно уширенную линию на длине волны оптического 4f перехода, являющуюся, в определенной степени, огибающей люминесцентных линий центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в разных, варьируемых от иона к иону, кристаллических полях.

### **1.3. Методы получения и люминесцентные свойства легированного эрбием монокристаллического кремния**

Идея использования эрбия в качестве оптически активной примеси в кремнии была предложена авторами работ [7,8], впервые продемонстрировавшими возможность создания на этой основе структур, излучающих в режимах фото- и электролюминесценции. Последующие исследования в этой области вскрыли ряд серьезных проблем, связанных, прежде всего, с внедрением редкоземельной примеси в кремниевую матрицу и низкой люминесцентной эффективностью полученных структур.

*Методы внедрения Er в c-Si.* Как известно, эрбий имеет достаточно низкую растворимость в кремнии. Оцениваемое по аналогии с переходными металлами, значение равновесной растворимости эрбия в кремнии не превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  [9], что делает практически невозможным использование равновесных методик, таких, как, например, термическая диффузия, для получения структур с высоким уровнем легирования. В настоящее время для создания структур c-Si:Er широко используются неравновесные, либо квазиравновесные методы роста. В литературе сообщалось об использовании методов ионной имплантации [7,10-16], молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [8,17-23], плазмо-химического осаждения из газовой фазы (PECVD) [24-26], ионно-лучевой эпитаксии [27] и лазерного легирования [28,29] для получения структур c-Si:Er.

Наиболее распространенным способом формирования структур c-Si:Er является метод ионной имплантации, широко используемый в современной технологии интегральных схем. Основными проблемами здесь являются проблемы встраивания редкоземельной примеси в кремниевый слой, имеющие место при процессах рекристаллизации ионно-имплантированных слоев, и, как следствие, проблемы получения слоев с высоким уровнем легирования. В самых первых работах отмечалось, что концентрационный предел, обусловленный началом формирования преципитатов Er в ионно-имплантированных слоях c-Si, составляет  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [30]. Формирование преципитатной фазы наблюдалось в слоях, имплантированных ионами Er с энергиями 500 кэВ и отоженных при температуре 900°C. Отсюда авторы [30] делали вывод о том, что растворимость Er в кремнии при 900°C не превышает  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В то же время,

последующие исследования показали, что при определенных условиях имплантации, солегировании другими примесями и соответствующем выборе условий отжига, с помощью имплантационных методик удается получать слои c-Si:Er с концентрацией примеси эрбия  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Значительную роль здесь играет примесь кислорода [31].

Для получения слоев с высокой концентрацией оптически активной примеси, как правило, используются высокие дозы имплантации, превышающие порог аморфизации кремния. Как показали исследования, перераспределение примеси эрбия в процессе последующей твердофазной рекристаллизации ионно-имплантированного слоя сопровождается сегрегацией примеси на перемещающейся границе аморфный/кристаллический слой. При прохождении границы, Er частично выталкивается в аморфную фазу и частично внедряется в кристалл, с максимумом, растущим на перемещающейся границе в случае слабой встраиваемости Er. Этот процесс зависит как от скорости перемещения границы, так и диффузионной способности эрбия. При достижении критической концентрации происходит срыв процесса твердофазной кристаллизации с образованием планарных дефектов типа двойников. Значение критической концентрации зависит от температуры отжига и уменьшается от  $1.2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> при 600°C до  $6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 900°C [33]. Значительная часть примеси в этом случае встраивается в слой в форме Er или Er-S преципитатных комплексов. Решающее воздействие, как на внедрение, так и кристаллическое совершенство слоев оказывает кислород. Введение кислорода резко изменяет сегрегационный процесс, при этом большая концентрация эрбия остается встроенной в рекристаллизованный слой. Было показано, что при соимплантации Er и O в соотношении 1:10 можно внедрить в c-Si до  $10^{20}$  Er/см<sup>3</sup> [34]. Предполагается, что кислород тормозит скорость перемещения границы аморфный/кристаллический слой и уменьшает диффузионную способность эрбия за счет формирования Er-O комплексов [32], другой возможный механизм влияния кислорода связан с уменьшением плотности ловушек Er в аморфном слое.

Сильное взаимодействие ионов эрбия с кислородом проявляется в увеличении эффективной растворимости эрбия в кремнии [32] и подавлении сегрегационных процессов, имеющих место при твердофазной эпитаксии и росте структур методами молекулярно-лучевой эпитаксии [18,33]. К аналогичному результату приводит также дополнительное легирование ионно-имплантированных слоев Si:Er фтором, влияние которого, как показали авторы [16], проявляется в уменьшении диффузионной активности эрбия в процессе твердофазной рекристаллизации, уменьшении уровня дефектов и улучшении кристаллического совершенства рекристаллизованных слоев c-Si:Er.

Процессы сегрегации и преципитации эрбиевой примеси имеют место и при росте слоев c-Si:Er эпитаксиальными методами. Авторами [35] наблюдалось формирование фазы силицида в слоях c-Si:Er, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (температура роста 700°C) при концентрациях эрбиевой примеси, превышающих  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Как и в случае ионной имплантации, значительное влияние на процесс встраивания примеси эрбия в кремниевый слой здесь оказывает также дополнительное легирование слоев другими примесями и выбор условий эпитаксиального роста. Например, используя оксиды и фториды эрбия в качестве источников примеси, авторы [23] показали возможность выращивания методом молекулярно-лучевой эпитаксии слоев c-Si:Er с уровнем легирования  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , значительно превосходящим предельное значение равновесной растворимости эрбия в кремнии.

**Положение иона  $\text{Er}^{3+}$  в решетке кремния.** Несмотря на значительный прогресс в понимании путей увеличения люминесцентной эффективности структур c-Si:Er, в настоящее время отсутствует полное представление о микроскопической структуре оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , вносящих вклад в люминесцентный отклик. Было установлено, что интенсивность сигнала ФЛ эрбия в кремнии, полученном методом Чохральского (CZ-Si), по меньшей мере, на порядок величины превышает сигнал ФЛ в c-Si, полученном методом зонной плавки (FZ-Si), концентрация кислорода в котором, как известно на два порядка ниже. Как показали исследования структур методом EXAFS (метод анализа протяжённой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения), комплексы эрбия, внедренного в CZ-Si, аналогичны по конфигурации оксиду эрбия,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , при этом в материале FZ-Si преобладает конфигурация силицидного типа  $\text{ErSi}_2$  с 12 атомами кремния в окружении редкоземельного иона [36]. Отсюда считалось, что оптически активные центры Er в c-Si, эффективно излучающие на длине волны 1.54 мкм, представляют собой высоко симметричные комплексы Er-O с шестикратно координированной связью с ближайшими кислородными соседями [36-38] (см. рис. 1.4).

К аналогичным результатам пришли и авторы работы [39], исследовавшие образцы c-Si, имплантированные эрбием и кислородом с высокими дозами (концентрации Er и O в однородном профиле распределения  $1 \cdot 10^{19}$  и  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , соответственно), при разных процедурах отжига. Авторы показали, что в аморфном слое, сразу после имплантации, эрбий координирован с 6 атомами Si, последующий отжиг при температуре 620°C изменяет локальное окружение редкоземельной примеси, увеличивая содержание кислорода, и на стадии отжига при температуре 900°C происходит полное формирование кислородной оболочки атомов эрбия, атом эрбия становится координированным с 5

атомами О в ближайшем окружении. Изменение ближайшего окружения атомов Er приводит, как показали авторы, к структурным изменениям в спектрах ФЛ (рис. 1.5).

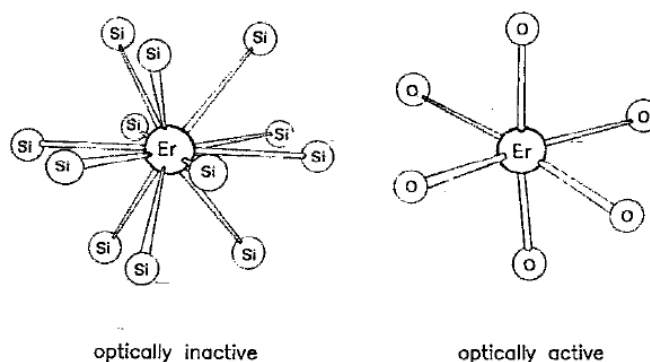


Рис. 1.4. Схематическое представление структуры оптически активных и неактивных центров иона  $Er^{3+}$  в кремнии [36].

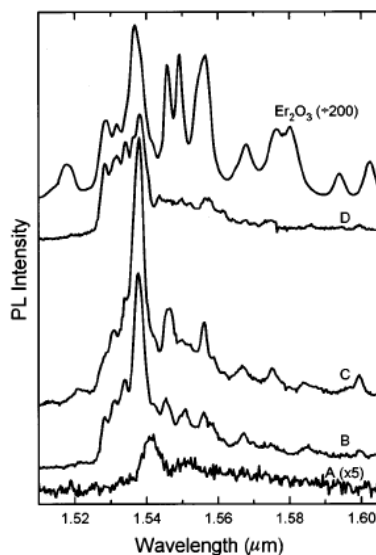


Рис. 1.5. Спектры ФЛ высокого разрешения образцов c-Si, имплантированных Er и O, спектр оксида эрбия  $Er_2O_3$ . Буквенные обозначения введены для разных процедур отжига имплантированных образцов: A = отжиг  $450^\circ C$ , 30 мин; B = A +  $620^\circ C$ , 180 мин; C = B +  $900^\circ C$ , 30 с; D = B +  $900^\circ C$ , 30 мин [39].

Результаты теоретического расчета показывают, что наиболее энергетически выгодным из возможных положений иона  $Er^{3+}$  в решетке кремния является положение внедрения с тетраэдрической симметрией кристаллического поля [40]. В этой конфигурации эрбий вносит лишь незначительные искажения в кристаллическую решетку, не приводя к разрыву связей Si-Si. Предполагается, что четыре тетраэдрически координированных атома Si смещаются примерно на  $0.16\text{\AA}$  от исходного положения, при

этом длина связи Er-Si составляет  $2.48 \text{ \AA}$ . Шесть последующих октаэдрически координированных атомов кремния смещаются на  $0.04 \text{ \AA}$  с длиной связи Er-Si –  $2.73 \text{ \AA}$ .

Анализ структур c-Si:Er методом обратного Резерфордского рассеяния (ОРР) показал, что при высоких концентрациях Er в c-Si преобладающая часть редкоземельных ионов занимает положение внедрения и лишь незначительная их часть (~4%) находится в положении замещения в решетке кремния [10]. В тоже время, в работе [38] высказывалось предположение о том, что именно эта часть редкоземельной примеси в положении замещения в решетке кремния ответственна за сигнал ФЛ в c-Si:Er структурах. Здесь нужно отметить также возможность внедрения Er в гексагональные междоузлия в решетке Si (по данным ОРР, Er локализуется в центре канала  $\langle 110 \rangle$  [41]), однако в этом случае ион  $\text{Er}^{3+}$  является оптически не активным, формируя, как предполагается, комплекс  $\text{ErSi}_2$ . Вывод о преимущественном формировании центра кубической симметрии иона  $\text{Er}^{3+}$  в положении внедрения в решетке кремния сделали также и авторы [42]. Используя метод изотопных реакций, было показано, что в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er преимущественным положением иона  $\text{Er}^{3+}$  является положение внедрения, т.е. ион занимает изолированное положение в решетке кремния с тетраэдрической симметрией. Здесь следует заметить, что фактически исследования, выполняемые методами EXAFS, ОРР и изотопных реакций, не позволяют делать выводы об оптической активности наблюдаемого изолированного центра иона  $\text{Er}^{3+}$ .

***Взаимодействие  $\text{Er}^{3+}$  с примесями и дефектами структуры.*** Значительное внимание исследователей уделялось условиям подготовки структур с целью достижения их максимальной люминесцентной эффективности и влиянию солегирующих примесей.

Исследования условий подготовки ионно-имплантированных структур c-Si:Er показали, что относительно слабый сигнал эрбиевой ФЛ может быть значительно усилен при дополнительном солегировании примесями C, N, F [16,38,43,45-47] и O [31,32,38,43,44,46,48], а также при соответствующем подборе условий посемплантиционной обработки структур, подборе температуры и длительности посемплантиционного отжига [10,31,32,38,43]. Наиболее оптимальным, с точки зрения люминесцентной эффективности структур c-Si:Er, считается отжиг при температуре  $900^\circ\text{C}$  (см., например, обзор [49]). В качестве примера на рис. 1.6а приведены данные работы [43], полученные для образцов FZ и CZ-Si, имплантированных ионами Er с энергией  $5.25 \text{ МэВ}$ , концентрация примеси в максимуме распределения -  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Как правило, условия отжига при температурах  $900^\circ\text{C}$  связывают с формированием комплексов иона



эрбия с кислородом, являющихся, как предполагалось, наиболее эффективными в ФЛ образцов c-Si:Er [50].

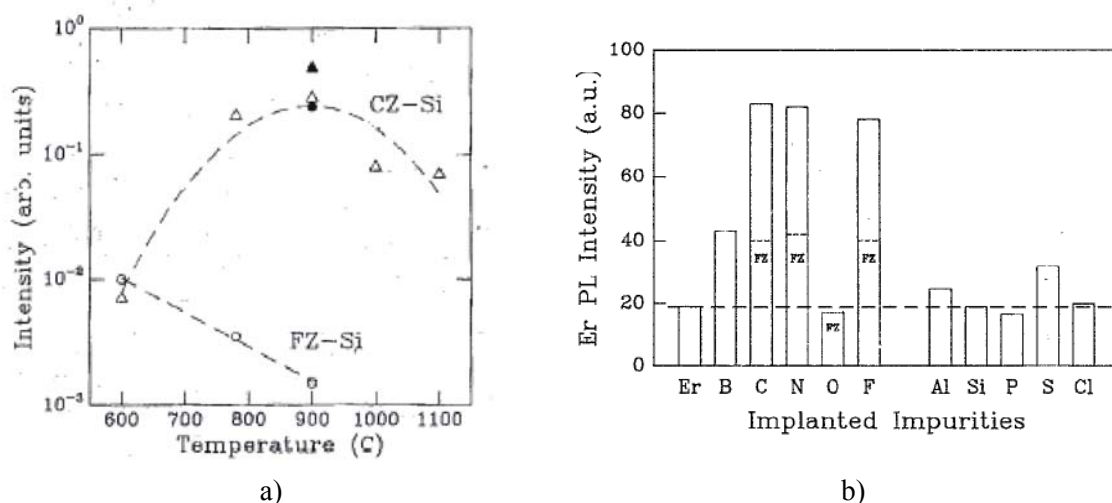


Рис. 1.6. Зависимость интенсивности эрбиевой люминесценции от температуры отжига в ионно-имплантированных образцах FZ и CZ-Si:Er (a). Относительные интенсивности сигнала эрбиевой фотолюминесценции в материалах FZ-Si и CZ-Si, имплантированных Er и солегированных примесями B, C, N...P, S, Cl. Концентрация примесей в максимуме распределения -  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (b) [43].

Отметим, что впервые влияние кислорода на интенсивность люминесценции эрбиевой примеси в c-Si:Er было обнаружено Фавеннеком с сотрудниками [48]. В дальнейшем было показано [43], что основной причиной слабого сигнала эрбиевой ФЛ в материале FZ-Si:Er, по сравнению с CZ-Si:Er, является наличие резкой разницы в содержании кислорода в этих материалах ( $[O] \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  во FZ-Si и  $[O] \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в CZ-Si). Дополнительное введение кислорода в образцы FZ-Si с концентрацией, примерно соответствующей концентрации кислорода в CZ-Si, позволило авторам увеличить интенсивность сигнала эрбиевой люминесценции на два порядка величины, сделав его сравнимым с сигналом, наблюдаемым в материале CZ-Si:Er. Более того, показывалось, что введение легких элементов таких, как C, N и F, также играет существенную роль в люминесцентной эффективности структур c-Si:Er. Дополнительная имплантация углерода, азота и фосфора при концентрациях этих примесей, сравнимых с содержанием Er ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) приводила к резкому увеличению интенсивности ФЛ как в материале FZ-Si, так и в CZ-Si. Примечательно, что сигнал ФЛ при солегировании материала FZ-Si:Er легкими элементами превышал сигнал ФЛ, наблюдаемый в образцах, дополнительно легированных кислородом (рис. 1.6b). Значительно слабее сказывалось влияние на сигнал ФЛ дополнительного легирования тяжелыми элементами – Al, S, Cl, P. Алюминий и сера

приводили лишь к незначительному увеличению сигнала ФЛ, тогда как введение фосфора даже уменьшало сигнал. Влияние солегирующих примесей объяснялось изменением кристаллического поля окружения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , что, как полагали авторы, должно приводить к снятию квантовомеханического запрета на переходы  ${}^4\text{I}_{15/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ . Выдвигалось предположение, что роль легких элементов, таких, как С, N, F, введение которых приводит к увеличению сигнала ФЛ, обусловлена их высокой электроотрицательностью (выше, чем у Si) и способствует окислению иона  $\text{Er}^{2+}$  в оптически активное состояние  $\text{Er}^{3+}$ . Ослабление сигнала ФЛ, наблюдаемое при введении Р, объяснялось его донорными свойствами. Указывалось, что напряжения, возникающие в решетке c-Si при введении примесей, и дипольное взаимодействие примесей должны влиять на локальное окружение редкоземельного иона и структуру кристаллического поля, однако, несмотря на предпринятые усилия, авторам работы [43] не удалось детально объяснить эти изменения, в частности, не удалось выделить в спектрах ФЛ солегированных структур определенных центров, непосредственно связанных с ионом  $\text{Er}^{3+}$  и солегирующими примесями.

Примесью, оказывающей существенное влияние, как на процессы внедрения, так и эффективность эрбиевой люминесценции является, в том числе, и фтор. Оказывается, что, как и в случае солегирования кислородом, введение фтора приводит к значительному увеличению интенсивности эрбиевой люминесценции, позволяя, в частности, наблюдать сигнал электролюминесценции при комнатной температуре [51]. В ряде работ указывалось, что дополнительное легирование фтором оказывает даже больший “активирующий” эффект, чем введение кислорода. Авторы [51,52] показали, что сигнал ФЛ слоев c-Si:Er, дополнительно легированных фтором, превышает сигнал ФЛ слоев, легированных кислородом. Эффективность солегирования фтором обсуждалась, в том числе, и авторами работы [53], наблюдавшими линейный рост интенсивности сигнала ФЛ с увеличением соотношения F/Er вплоть до концентраций  $\text{Er}=5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\text{F}=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , авторы делали вывод о формировании в процессах отжига центра  $\text{ErF}_3$ .

Рассматривались также другие механизмы воздействия солегирующих примесей на структурные, люминесцентные и электрофизические свойства слоев c-Si:Er. В частности, показывалось, что солегирование кислородом уменьшает температурное гашение люминесценции [46,54] и модифицирует структуру глубоких уровней в c-Si:Er [46,55]. Изменение энергетической структуры уровней в c-Si:Er связывалось с увеличением донорной активности эрбиевой примеси. В ряде работ предпринимались попытки объяснить наблюдаемое увеличение интенсивности эрбиевой люминесценции

формированием энергетических уровней в запрещенной зоне c-Si:Er, ответственных за передачу энергии иону  $Er^{3+}$  в процессе возбуждения [15,32,44].

**Возбуждение и девозбуждение ионов эрбия.** Рассмотрим процессы возбуждения иона  $Er^{3+}$  в кремнии. Расчеты авторов [56] показывают, что наиболее вероятным механизмом возбуждения редкоземельных атомов в полупроводниковых матрицах является резонансный Оже процесс, где энергия, высвобождаемая в результате рекомбинации электронно-дырочных пар, передается электронам 4f оболочки редкоземельного иона. К аналогичному выводу пришли авторы работы [57]. Предполагается, что в процесс возбуждения иона эрбия вовлечены энергетические уровни, связанные с примесью эрбия, на которых происходит захват экситона с последующей его рекомбинацией и передачей энергии в 4f оболочку. В качестве возможного кандидата рассматривается уровень, энергетически расположенный на 150 мэВ ниже дна зоны проводимости [46].

Участие свободных экситонов в процессе возбуждения ионов  $Er^{3+}$  предполагалось авторами [32]. Первое прямое наблюдение корреляции между люминесценцией ионов Er и свободных экситонов сообщалось в работах [14,58]. Этот механизм подтверждался также результатами других авторов [59,60]. Детальная теория экситонного механизма возбуждения иона  $Er^{3+}$  дана в [61]. Теоретическая модель, описывающая процесс возбуждения иона  $Er^{3+}$  с участием связанного экситона и передачей энергии экситона редкоземельному иону по Оже механизму, разрабатывалась авторами [61,62].

Результаты исследований разных авторов показывают, что механизм возбуждения через электронную подсистему полупроводника является наиболее эффективным по сравнению с прямым, резонансным возбуждением редкоземельного иона. По разным данным эффективное сечение возбуждения иона  $Er^{3+}$  в кремнии составляет от  $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  [63] до  $1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$  [64], что значительно превышает сечение оптического возбуждения, характерное для редкоземельных ионов в диэлектрических матрицах, так сечение резонансного возбуждения иона  $Er^{3+}$  в оксиде кремния составляет  $10^{-20} - 10^{-21} \text{ см}^2$  [11,65].

Другим возможным механизмом возбуждения иона  $Er^{3+}$  в кремниевых структурах является механизм ударного возбуждения редкоземельного иона горячими носителями заряда. Этот механизм реализуется в диодных структурах c-Si:Er в режимах пробоя *p-n* перехода или барьера Шоттки. Как правило, в этих режимах наблюдается интенсивный сигнал электролюминесценции при комнатной температуре [26,67-69].

В условиях опосредованного возбуждения редкоземельного иона, значительное влияние на процессы возбуждения и, как следствие, на люминесцентную эффективность структур Si:Er будут оказывать безилучательные каналы рекомбинации электронно-

дырочных пар, в том числе конкурентные каналы захвата и рекомбинации экситонов на основных примесях материала (P,B). Следует ожидать, что наибольший вклад этих процессов будет проявляться при повышенных температурах. Увеличение температуры приводит как к уменьшению вероятности формирования экситона, так и его захвата на уровень, участвующий в процессе передачи энергии иону  $\text{Er}^{3+}$ , что должно приводить к уменьшению эффективности люминесценции. Более того, при повышенных температурах значительную роль играют процессы девозбуждения редкоземельного иона, а именно: Оже де-возбуждение на свободных носителях заряда и так называемый механизм обратной передачи (back transfer mechanism), где энергия возбужденного иона передается электрону в валентной зоне с последующей его термической активацией в зону проводимости [70]. Схематично процессы возбуждения и девозбуждения иона  $\text{Er}^{3+}$  в матрице кремния показаны на рис. 1.7.

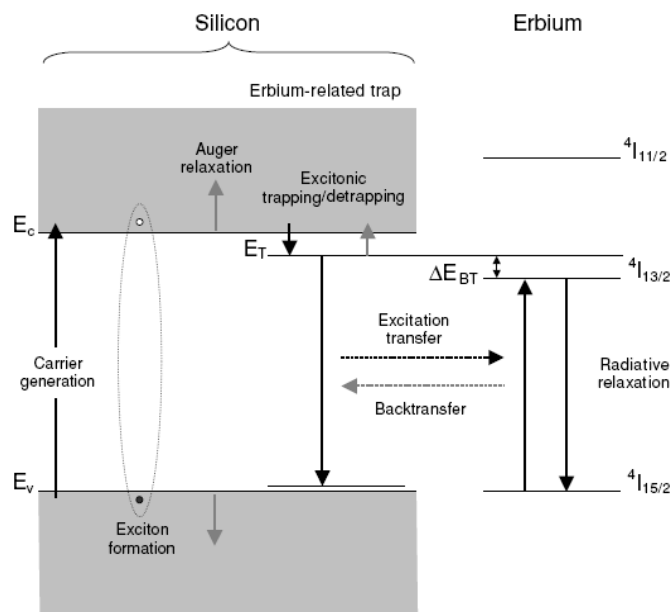


Рис. 1.7. Схематическое представление процессов возбуждения и де-возбуждения иона  $\text{Er}^{3+}$  в матрице c-Si [66]. На рисунке схематично показана запрещенная зона кремния, уровень захвата, связанный с эрбиевой примесью и участвующий в процессе передачи энергии редкоземельному иону, а также относительное положение мультиплетов иона  $\text{Er}^{3+}$ . Соответственно, процессы возбуждения редкоземельного иона приведены на рисунке черными стрелками, а механизмы потерь, в том числе механизм обратной передачи (backtransfer) и процессы Оже де-возбуждения (Auger relaxation) - серыми.

По данным многих авторов, определяемые из эксперимента излучательные времена жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  в c-Si составляют порядка 1-2 мс [50,71]. Излучательное время жизни непосредственно зависит от вероятности переходов между энергетическими уровнями 4f

оболочки и может варьироваться с изменением структуры и симметрии редкоземельного центра. Значительную роль в уменьшении времени жизни ионов  $Er^{3+}$  в возбужденном состоянии играют безизлучательные процессы релаксации. Роль этих процессов обсуждалась, например, в обзорной работе [50].

Одним из факторов, сдерживающих создание структур c-Si:Er, представляющих интерес для практических применений, является довольно низкая оптическая активность примеси эрбия. Как показывают результаты исследований большинства авторов, концентрация оптически активной примеси эрбия в материалах c-Si:Er не превышает 1 - 10% [11,37,72,46]. Так, по оценкам авторов [37], концентрация оптически активных ионов эрбия в ионно-имплантированных слоях Si:Er составляет  $\sim 1\%$  от полной концентрации редкоземельной примеси. В ряде работ показывалось, что предельное значение концентрации примеси эрбия, которая может быть “активирована” в кремнии, не превышает  $\sim (3-5) \cdot 10^{17} \text{ Er/cm}^3$  [43,72]. Очевидно, что столь низкий уровень содержания оптически активной примеси обусловлен комплексом причин. Прежде всего, это - рассмотренные выше проблемы внедрения и тенденция примеси формировать оптически неактивную силицидную фазу при высоких уровнях легирования, а также - необходимость внедрения ионов  $Er^{3+}$  в наиболее выгодное, с точки зрения люминесцентных свойств, положение в решетке кремния, т.е. положение, в котором снимается запрет на излучательные переходы (кристаллические поля с симметрией без центра инверсии), обеспечивается эффективное возбуждение редкоземельного иона и слабо проявляются процессы безизлучательного девозбуждения.

**Типы оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ .** Остановимся на имеющихся в литературе данных по люминесцентному анализу оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  в c-Si:Er. Следует отметить, что впервые о наблюдении ФЛ ионов  $Er^{3+}$  в полупроводниковых матрицах (в частности, в соединениях  $A_3B_5$ ) сообщалось в работе [73], где наблюдалась характерная для эрбия полоса свечения в районе 1.54 мкм. Как было установлено в работах [7,11,23,39,38,74], в образцах c-Si:Er при гелиевых температурах наблюдаются серии достаточно узких линий эрбиевой люминесценции, интенсивность и точное положение которых зависит от методов получения образцов, концентрации эрбия и солегирующих примесей, и последующей обработки. В частности, как уже упоминалось выше, в ряде работ предпринимались попытки связать, наблюдающиеся методами рентгеновского поглощения, изменения в химическом окружении иона  $Er^{3+}$  с особенностями, наблюдающимися в спектрах ФЛ (см. рис. 1.5). Рассматривая влияние солегирующих примесей O, F, C, авторы [46] пытались выделить структуру спектра

эрбий-примесного комплекса, отмечая, что, как интенсивность сигнала ФЛ, так и отдельные компоненты спектров зависят от типа вводимой примеси (рис. 1.8a). В работе [43] можно найти богатую картину серий линий ФЛ, наблюдаемых в слоях c-Si:Er, солегированных примесями С и В с разными концентрациями (рис. 1.8b), однако, как сообщают авторы, их попытки идентифицировать наблюдаемые серии линий не имели успеха. Ширина линии ФЛ, о которой сообщалось, составляла  $2 \text{ см}^{-1}$ . В этом плане существенно отличаются данные электролюминесцентных измерений, полученных, в частности, при комнатной температуре (рис. 1.9). Для режима ЭЛ типично наблюдение уширенных спектров ЭЛ, воспроизводящих, как будет показано, спектры иона Er в оксидных матрицах.

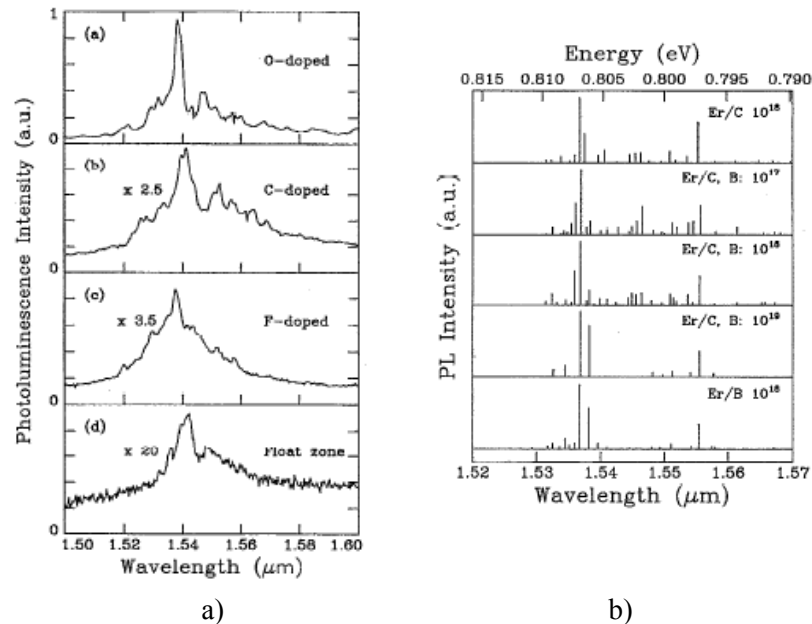


Рис. 1.8. Спектры ФЛ высокого разрешения образцов c-Si, имплантированных ионами Er и примесями O, C, и F (a) [46]. Соотношение интенсивностей и положение линий в спектрах ФЛ образцов c-Si:Er, солегированных примесями С и В (концентрации Er и С в максимуме имплантационного профиля составляли  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , содержание В варьировалось от  $10^{17}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) (b) [43].

В литературе имеется лишь незначительное число работ, в которых предпринимались попытки проанализировать наблюдаемую структуру спектров люминесценции с целью определения природы и симметрии оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в c-Si. Одной из первых работ, в которой по данным спектрального анализа проводились выделение и анализ оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  является работа [10]. Авторами показывалось, что в образцах, имплантированных эрбием с дозами от  $1 \cdot 10^{13}$  до  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , наблюдается хорошо воспроизводимая серия линий с положением максимумов  $1.5375$ ,

1.556, 1.575, 1.598 и 1.64 мкм (рис. 1.10). Подобная серия линий наблюдалась в образцах, отожженных при температуре 900°C в течении 30 мин. При более низких температурах отжига в спектрах ФЛ появлялись дополнительные компоненты спектра с максимумами на длинах волн 1.54, 1.553, 1.57 и 1.581 мкм. Авторы определяли наблюдаемые серии линий как принадлежащие центрам кубической ( $T_d$ ) и аксиальной ( $C_{3v}$ ) симметрии, соответственно. В качестве возможной интерпретации структуры центров авторы рассматривали положения внедрения и замещения иона  $Er^{3+}$  (для наблюдаемого центра  $T_d$  симметрии), а также положение внедрения иона  $Er^{3+}$  в гексагональных междуузлиях в решетке кремния (для низкосимметричного центра с симметрией  $C_{3v}$ ). Был сделан вывод о том, что ион  $Er^{3+}$  в имплантированных образцах c-Si:Er преимущественно находится в положении внедрения в гексагональных междуузлиях в кремнии, следствием последующего отжига при температуре 900°C является либо перераспределение ионов  $Er^{3+}$  в тетраэдрические междуузлия, либо диффузия ионов к поверхности образца, приводящая к увеличению вклада в сигнал ФЛ ионов, находящихся в положении внедрения в кремнии. В более поздних работах, спектр ФЛ, наблюдаемый в работе [46], идентифицировался как спектр оптически активного центра иона  $Er^{3+}$  с кислородом.

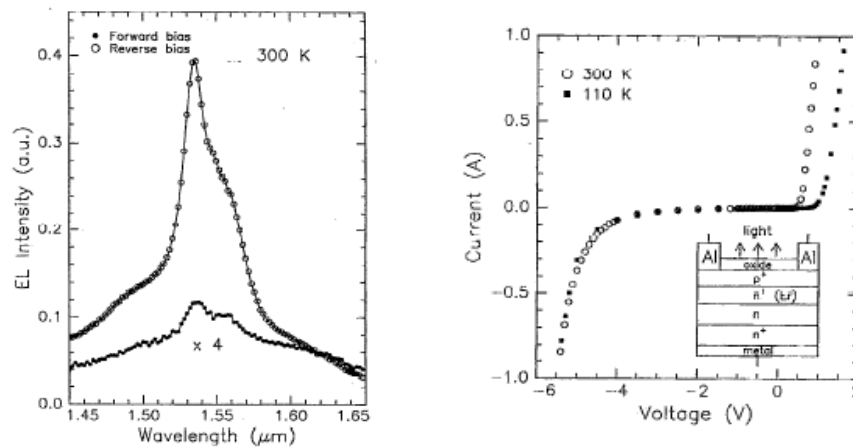


Рис. 1.9. Спектры электролюминесценции диодных структур c-Si:Er, в режимах прямого и обратного смещений при комнатной температуре. На правом рисунке приведены вольтамперные характеристики и схематический вид диодной структуры [67].

Подробный анализ спектров ФЛ и энергетической структуры уровней иона  $Er^{3+}$  приводили авторы работы [75], рассматривавшие особенности ФЛ слоев c-Si:Er, выращенных методом плазмо-химического осаждения из газовой фазы. Характерный спектр ФЛ и соответствующая таблица длин волн и энергий оптических переходов,

наблюдаемых авторами [75], приведены на рис. 1.11. Как будет показано далее в данной диссертационной работе, большинство линий этого спектра (линии b, d, e, f, g, i, j) в пределах ошибки измерения совпадает с серией линий ФЛ центра Er-1, обнаруженного нами и анализируемого в Гл.3. При этом, спектр, измеренный в работе [75], на самом деле является многокомпонентным и включает в себя серии линий как минимум двух оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ . Попытки развить теорию расчета энергетической структуры уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллическом и магнитном полях в применении к центрам иона  $\text{Er}^{3+}$  в c-Si, в том числе и к центрам, анализируемым в данной диссертационной работе, предпринимали авторы [76].

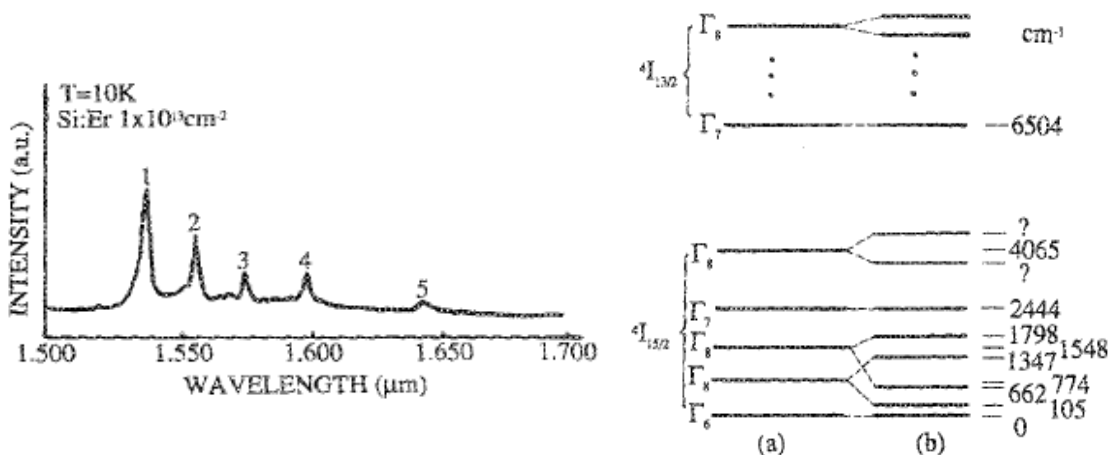


Рис. 1.10. Спектр ФЛ образца c-Si, имплантированного эрбием с дозой  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  и отожженного при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Цифрами на рисунке приведена серия линий оптически активного центра иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии, идентифицированного авторами работы [10]. На правом рисунке приведена структура энергетических уровней центров иона  $\text{Er}^{3+}$   $T_d$  (a) и  $C_{3v}$  (b) симметрий, объясняющая экспериментальные результаты.

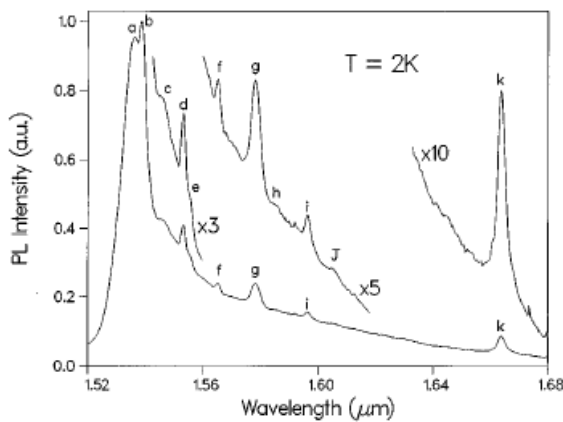


TABLE I. Observed  ${}^4I_{13/2}$  to  ${}^4I_{15/2}$  photoluminescence for  $\text{Er}^{3+}$  in Si at 2 K.

Line peak position	Wavelength (Å)	Energy (meV)	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
a	15 348	807.58	6515.3
b	15 377	806.11	6503.5
c	15 455	802.03	6470.5
d	15 521	798.61	6442.9
e	15 544	797.41	6433.3
f	15 642	792.44	6393.2
g	15 769	786.04	6341.5
h	15 846	782.24	6310.9
i	15 951	777.05	6269.0
j	16 044	772.59	6233.1
k	16 624	745.61	6015.3

Рис. 1.11. Спектр ФЛ и энергетическая структура уровней оптических переходов иона  $\text{Er}^{3+}$  в слоях Si:Er, полученных плазмо-химическим осаждением из газовой фазы (PECVD) [75].



*В заключение* данного параграфа отметим следующее. В результате широкого цикла исследований и работ, направленных на создание эффективных люминесцентных структур c-Si:Er, в настоящее время уже получены структуры, излучающие в режиме ФЛ и даже в режиме электролюминесценции (ЭЛ) при комнатной температуре [67,83,77]. При этом, значение квантовой эффективности ФЛ может достигать ~10% (T=15 K) [63]. Кроме того, разработаны серии диодных структур туннельного и лавинного типов, диоды на барьере Шоттки, транзисторные структуры, стабильно работающие при повышенных температурах  $\geq 300$  K [22,34,67-69,78]. В то же время, сигнал ЭЛ диодных структур при комнатной температуре остается весьма слабым для возможностей реализации в схемах интегральной оптоэлектроники и требует дальнейшего увеличения, по крайней мере, на порядок величины (квантовая эффективность диодных структур при комнатной температуре не превышает  $10^{-3}$  [22,34]). Также остается открытым вопрос о возможности создания лазера на c-Si:Er и проблемы здесь обусловлены, очевидно, недостаточным пониманием фундаментальных процессов и механизмов люминесценции примеси эрбия в кремниевых матрицах. В частности, не до конца понятным остается вопрос о температурном гашении люминесценции и природе уровней, участвующих в процессах возбуждения и девозбуждения редкоземельной примеси, существуют разногласия о микроскопической структуре наблюдаемых оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , условиях формирования оптически активных центров и электрической активности редкоземельной примеси (см., например, обзор [66]).

#### **1.4. Фотолюминесценция ионов $Er^{3+}$ в низкоразмерных кремниевых структурах**

Интерес к низкоразмерным структурам на основе кремния, легированным эрбием, вызван, прежде всего, их высокой люминесцентной эффективностью при комнатной температуре. Для понимания механизмов температурной стабильности таких объектов и особенностей возбуждения оптически активных эрбиевых центров обсудим кратко основные свойства нелегированных кремниевых структур, где наблюдается квантовый размерный эффект.

Как известно, объемный кремний, в силу непрямозонности энергетической структуры, не обладает высокой вероятностью излучательной рекомбинации носителей заряда. В то же время, в низкоразмерных структурах на основе кремния, в частности, в слоях пористого кремния, наблюдается эффективная люминесценция в видимом диапазоне [79,80]. В настоящее время наибольший интерес, с точки зрения их люминесцентных свойств, представляют следующие кремниевые низкоразмерные структуры: 1) пористый

кремний, 2) ансамбли кремниевых нанокристаллов в диэлектрических матрицах и 3) двумерные квантоворазмерные структуры. Во всех указанных выше системах эффект размерного квантования приводит к увеличению ширины запрещенной зоны исходного материала, по сравнению с объемным кремнием (см. рис. 1.12а). Кроме этого имеет место повышение вероятности излучательных переходов [81,82].

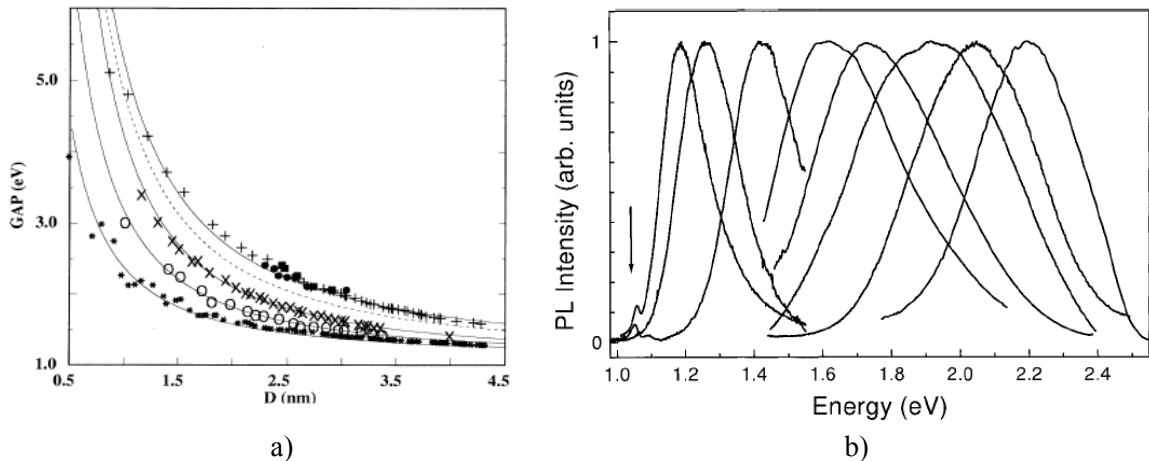


Рис. 1.12. а) – Теоретически рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны нанокристаллитов кремния (+) и кремниевых проволок (100: x, 110: \*, 111: o) в зависимости от их диаметра [81]. в) – Изменение положения линии фотолюминесценции в слоях пористого кремния, полученных при разных условиях травления [82].

Рассмотрим случай пористого кремния (*por-Si*). В слоях *por-Si* наблюдается эффективная ФЛ, перестраиваемая в широком спектральном диапазоне при изменении условий формирования и последующей обработке пористого слоя, как показано на рис. 1.12b. Процесс получения *por-Si* в настоящее время хорошо изучен и описан в целом ряде работ [80,83,84]. Установлено, что морфология пористого слоя непосредственно зависит от условий его подготовки, где значительную роль играют тип проводимости и удельное сопротивление исходного материала. Известно, что пористый слой, полученный на высокоомном кремнии *p*-типа проводимости, имеет губчатую структуру, в то время как в слоях *n*-типа проводимости и сильнолегированном  $p^+$ -Si преимущественно формируется разветвленная (“древовидная”), либо “колоннообразная” структура пор, простирающихся вглубь материала [84].

Впервые структуры *por-Si*, легированного эрбием, были получены авторами [85], использовавшими методику электролитического легирования для введения редкоземельной примеси в пористый слой. В дальнейшем разрабатывались методики легирования пористого кремния из эрбий-содержащих золь-гель пленок [86-88], методы

термической диффузии [89] и ионной имплантации [90-92]. Методика легирования из золь-гель пленок предполагает введение в поры эрбий-содержащих гелеобразных пленок золь (здесь, как правило, используется метод центрифугирования) с последующей активацией диффузии редкоземельной примеси в кремниевый остов высокотемпературным отжигом [93].

В большинстве работ авторами наблюдалось слабое гашение сигнала ФЛ в *por*-Si:Er с увеличением температуры, и эффективная эрбиевая ФЛ наблюдалась вплоть до 400 К [82,85,90,91,95,96]. Характерный люминесцентный отклик слоев *por*-Si:Er, в температурном интервале 15 – 300 К показан на рис. 1.13а. Как правило, в структурах этого типа наблюдается уширенный спектр ФЛ, с максимумом, варьируемым, в зависимости от условий подготовки образцов и атмосферы отжига, в диапазоне длин волн от 1.535 мкм до 1.538 мкм и полушириной спектральной линии  $7 \div 11$  нм [85-87,90,91]. По своей структуре (и температурному поведению) приводимые спектры напоминают спектры ФЛ ионов Er в оксиде кремния [97,98], стеклах и аморфном кремнии [99-101]. В литературе имеется единственное упоминание о наблюдении в слоях *por*-Si:Er тонкой структуры спектров ФЛ, характерной для иона  $Er^{3+}$  в кристаллических матрицах. Исследовавшиеся образцы были получены методом ионной имплантации [102].

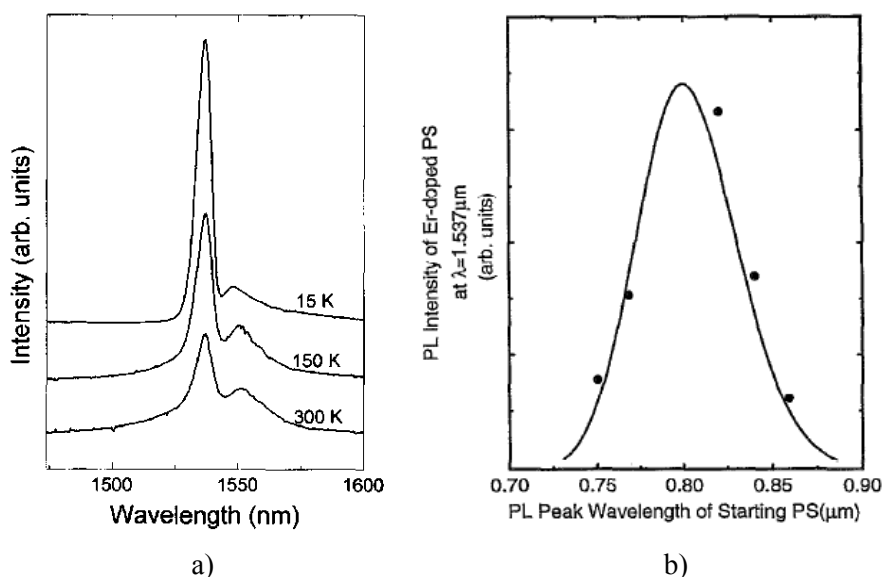


Рис. 1.13. Фотолюминесценция слоев *por*-Si:Er в интервале температур 15 - 300 К [94] (а). Зависимость интенсивности сигнала эрбиевой фотолюминесценции от длины волны излучения пористого кремния в видимом диапазоне [85] (b).

В работах высказывались различные точки зрения о природе и местоположении оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  в *por*-Si. С одной стороны, на основании

наблюдаемой корреляции спектров возбуждения видимой ФЛ *por*-Si и ФЛ эрбия, выдвигалось предположение о локализации эрбиевых центров в кремниевых наноразмерных волокнах [96]. С другой, эрбиевую ФЛ при комнатной температуре связывали с центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , расположенными в аморфном, приповерхностном слое *por*-Si состава (a-) Si:O:H [90].

Исследование спектров возбуждения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в слоях *por*-Si [85] указывает на то, что вероятным механизмом возбуждения эрбиевой люминесценции является взаимодействие фотовозбужденных кремниевых нанокристаллов с высокоэнергетическими состояниями ионов Er (см. рис. 1.13b). Механизм такого взаимодействия по данным работ [85,87] может быть схематично изображен, как это показано на рис. 1.14. В тоже время, в указанных работах нет детального описания взаимодействия, что, по-видимому, связано со сложной морфологией *por*-Si и неоднозначностью мест локализации оптически активных эрбиевых центров.

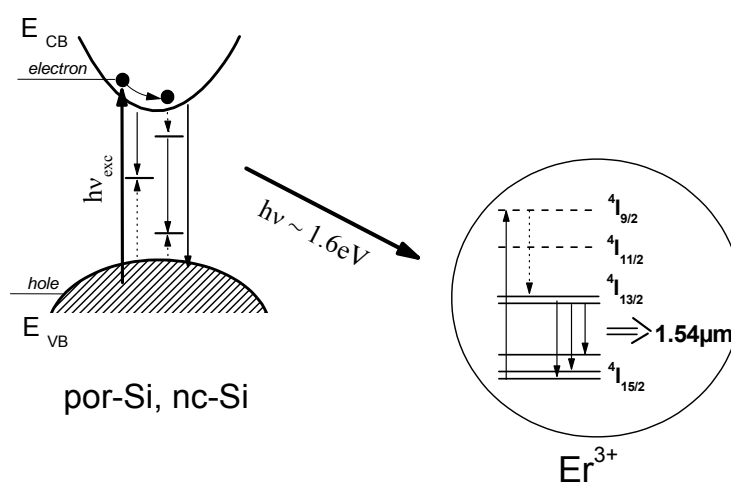


Рис. 1.14. Схематическое представление процесса возбуждения иона  $\text{Er}^{3+}$  в *por*-Si и материалах с нанокристаллическими включениями Si.

С точки зрения понимания механизмов возбуждения ионов эрбия в кремниевых низкоразмерных структурах удобным объектом представляются ансамбли кремниевых нанокристаллов (nc-Si) в матрице диоксида кремния, легированной эрбием. Существует несколько методов получения кремниевых нанокристаллов, внедрённых в матрицу  $\text{SiO}_2$ , а именно: 1) плазмохимическое осаждение (PECVD) плёнок обогащённого кремнием оксида  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) и последующий высокотемпературный отжиг [103]; 2) имплантация ионов Si в высококачественные оксиды  $\text{SiO}_2$  [104,105]; 3) напыление периодических структур  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  с последующим отжигом [106,107] и некоторые другие. Здесь особо

следует выделить два последних метода, позволяющих независимо контролировать размер и плотность нанокристаллических включений (нанокристаллов кремния, nc-Si).

Как уже упоминалось, формирование нанокристаллической фазы позволяет резко увеличить квантовый выход ФЛ при комнатных температурах. При этом предполагается, что ФЛ вызвана излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах [108]. Сенсibiliзирующая роль кремниевых нанокристаллов в возбуждении ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  была установлена в работах [109,110]. Исследование зависимости ФЛ образцов nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er от концентрации эрбия обнаружило сильную корреляцию между интенсивностями этих пиков: с ростом концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  интенсивность пика экситонной ФЛ на 0.81 мкм уменьшалась, в то время как пик на 1.54 мкм возрастал. Эти результаты, наряду с исследованиями спектров возбуждения и зависимости ФЛ от интенсивности накачки, привели к выводу, что возбуждение ионов  $\text{Er}^{3+}$  происходит благодаря переносу энергии от экситонов, локализованных в нанокристаллах кремния. К аналогичному выводу пришли другие группы исследователей, изучавшие ФЛ свойства структур nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er, сформированных методом PECVD [111-113], полученных ионной имплантацией с последующим термическим отжигом [114-116] или высокотемпературным отжигом сверхрешёток SiO/SiO<sub>2</sub> [117,118]. Дальнейшие исследования выявили зависимость эффективности процесса передачи энергии от таких параметров, как размер nc-Si, энергия квантов накачки, наличие мелких примесей [107,109,119-123]. В частности, эффективность возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  увеличивается с ростом энергии квантов накачки и уменьшением размеров nc-Si [120,121].

Изучению механизма передачи энергии от экситонов в nc-Si к ионам  $\text{Er}^{3+}$  посвящён ряд теоретических и экспериментальных работ [114,124-127]. На основании экспериментальных данных предполагается, что в структурах nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er оптически активные ионы  $\text{Er}^{3+}$  в основном локализованы в SiO<sub>2</sub>, или на границе SiO<sub>2</sub> и nc-Si [114,127,128]. Это подтверждается данными о равновесной растворимости эрбия, которая на несколько порядков больше в аморфном SiO<sub>2</sub>, чем в c-Si [35]. Дополнительным указанием на локализацию ионов эрбия в диоксиде кремния являются, в том числе, и наблюдаемые в структурах nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er достаточно большие (3 – 5 нс) времена релаксации эрбиевой фотолюминесценции. Вероятно, возбуждение ионов  $\text{Er}^{3+}$  происходит вследствие кулоновского взаимодействия с экситонами в близкорасположенных кремниевых нанокристаллах. Детали механизма взаимодействия в настоящее время еще находятся в стадии обсуждения. В частности, рассматривается возможность диполь-дипольного взаимодействия по механизму Фёрстера [107,119]. В то же время, как

отмечалось в работе [124], возбуждение  $\text{Er}^{3+}$  может быть также обусловлено короткодействующим Оже-процессом, который ранее был предложен для объяснения возбуждения эрбиевой люминесценции в  $\text{a-Si}(\text{H},\text{O}):\text{Er}$  [129]. Объединяют обе вышеизложенные точки зрения выводы, сделанные в работах [125,119-121], в которых было обнаружено два процесса передачи энергии – быстрый и медленный. Как показывается, первый из них приводит к переносу энергии только на первое возбуждённое состояние ионов  $\text{Er}^{3+}$ , независимо от размеров  $\text{nc-Si}$ . По-видимому, такой перенос энергии обусловлен Оже-процессом и происходит аналогично возбуждению иона эрбия в  $\text{c-Si}$ . Второй процесс, в свою очередь, присущий только системам, содержащим нанокристаллы, характеризуется зависимостью от размеров  $\text{nc-Si}$  и подразумевает резонансный перенос энергии от экситонов к верхним возбуждённым состояниям эрбия. Это приводит к испусканию фононов, необходимых для выполнения закона сохранения квазиимпульса при аннигиляции экситонов, что проявляется в появлении периодических особенностей в спектрах ФЛ. Вполне вероятно, что передача энергии в данном случае происходит по механизму Фёрстера.

### **1.5. Выводы из обзора литературы и постановка задачи**

Как следует из приведенного выше обзора литературы, в настоящее время имеется обширная информация о люминесцентных свойствах легированных эрбием полупроводниковых структур на основе кремния. В качестве основных выводов по исследованию природы оптически активных центров и механизмов их возбуждения можно указать следующие.

В матрицах на основе  $\text{c-Si}$  эрбиевая ФЛ на длине волны 1.54 мкм обусловлена передачей энергии от фотовозбужденных носителей в электронной подсистеме полупроводника, что приводит к значительному увеличению сечения возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  по сравнению со случаем прямого возбуждения последних. Зафиксирована важная роль солегирующих примесей, в частности кислорода, в повышении эффективности и температурной стабильности эрбиевой ФЛ в  $\text{c-Si}:\text{Er}$ . Продемонстрирована реализация ЭЛ режима свечения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в структурах на основе  $\text{c-Si}:\text{Er}$ . В тоже время в большинстве выполненных исследований ФЛ и ЭЛ образцов  $\text{c-Si}:\text{Er}$  не проводилось детального анализа природы оптически активных эрбиевых центров, не изучалось влияние методов формирования образцов  $\text{c-Si}:\text{Er}$  на люминесцентные свойства эрбиевых центров. Кроме того, не анализировалась возможность получения образцов с выделенным типом

оптически активных эрбиевых центров для достижения эффективной фото- и электролюминесценции в  $c\text{-Si:Er}$  структурах.

Несмотря на продемонстрированные преимущества низкоразмерных кремниевых структур, в частности  $por\text{-Si:Er}$  и  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$ , для достижения эффективной эрбиевой ФЛ при комнатных температурах, в большинстве работ, посвященных исследованию таких структур не обсуждается микроскопическая модель оптически активных эрбиевых центров. Имеющиеся в литературе данные по спектрам и кинетикам ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  свидетельствуют, что в таких структурах локальное окружение оптически активного центра Er, по-видимому, аналогично таковому для ионов  $\text{Er}^{3+}$  в однородных матрицах  $\text{SiO}_2$ . В тоже время, выполненные до момента постановки данного диссертационного исследования работы по изучению ФЛ слоев  $por\text{-Si:Er}$  не дают точную информацию о природе и местоположении оптически активных эрбиевых центров. Более того, поскольку, в зависимости от условий приготовления  $por\text{-Si:Er}$  возможно проникновение ионов как внутрь нанокристаллитов, так и их локализация на границе раздела с окружающим нанокристаллы оксидным слоев, то необходимы специальные исследования влияния условий формирования образцов на характеристики оптически активных эрбиевых центров. При этом, важная информация может быть получена не только из анализа спектров ФЛ, но также и спектров возбуждения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

В связи с вышесказанным в данной диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

- исследовать природу оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  и условий их формирования в ионно-имплантированных слоях  $c\text{-Si:Er}$ , в том числе, при солегировании примесями В, Р и О, а также в структурах  $c\text{-Si:Er}$ , полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии;
- изучить особенности процессов возбуждения и де-возбуждения оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в образцах  $c\text{-Si:Er}$ , сформированных в различных условиях;
- выявить возможность увеличения люминесцентной эффективности структур  $c\text{-Si:Er/Si}$ , используя принципы селективного легирования кремниевого слоя примесью Er;
- используя методы спектроскопии возбуждения ФЛ исследовать природу оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в слоях  $por\text{-Si:Er}$ , полученных методами электролитического легирования и нанесения эрбий-содержащих золь-гель пленок.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе дается описание исследуемых образцов и методов их получения, приведены методики люминесцентного анализа, анализа элементного состава и структурных свойств исследуемых материалов. В работе рассматриваются легированные эрбием структуры монокристаллического и пористого кремния, полученные методами ионной имплантации, сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, электролитического легирования и легирования из эрбий-содержащих золь-гель пленок, где последние два метода использовались для формирования структур *por*-Si:Er.

### 2.1. Образцы *c*-Si:Er, полученные методом ионной имплантации

Ионно-имплантированные слои *c*-Si:Er формировались на подложках кремния *n*- (легированных фосфором) и *p*- (легированных бором) типа проводимости с удельным сопротивлением 10 – 20  $\Omega\cdot\text{см}$ . В работе использовались промышленные подложки Si ориентации (100), выращенные методами Чохральского (CZ-Si) и бестигельной зонной плавки (FZ-Si). Содержание углерода и кислорода в этих материалах, оцениваемое из измерений спектроскопии поглощения в ИК диапазоне, составляло, соответственно:  $[O] = 1.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[C] = 1.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (в материале CZ-Si) и  $[O] = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $[C] = 1.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (в материале FZ-Si). Приводимые далее результаты были получены на структурах, имплантированных ионами эрбия с энергиями  $E_{ion} = 2 \text{ МэВ}$  (при температуре 350°C), 600 и 300 кэВ (при комнатной температуре). В ряде случаев, для создания равномерного распределения примеси по толщине, имплантация проводилась при двух значениях энергий. В частности, в структурах с максимальной энергией имплантации 300 кэВ для получения равномерного профиля распределения проводилась дополнительная имплантация с  $E_{ion} = 80 \text{ кэВ}$  и, соответственно, меньшими дозами эрбия. Во избежание эффектов каналирования, ионная имплантация производилась при отклонении подложки примерно на  $7^\circ$  от нормального падения ионного пучка. Профили распределения примесей рассчитывались по стандартной программе TRIM (TRansport of Ions in Matter [130]) и анализировались методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). В качестве примера на рисунке 2.1 приведены профили распределения примеси эрбия в слоях, имплантированных с  $E_{ion} = 2 \text{ МэВ}$ , 300 кэВ (рис. 2.1а) и 600 кэВ (рис. 2.1б). При  $E_{ion} = 2 \text{ МэВ}$  и 300 кэВ глубина залегания примеси, определяемая длиной свободного пробега ионов в кремнии, составляет  $\sim 560 \text{ нм}$  и  $\sim 106 \text{ нм}$ , соответственно. Как видно из рисунка, реальный профиль распределения атомов эрбия, полученный по данным



измерений ВИМС (рис. 2.1b), хорошо согласуется по положению максимума с расчетным и имеет несимметричную форму с достаточно протяженным участком по глубине. Последнее, как правило, характерно для имплантационных профилей ионов с большой атомной массой [131]. Распределение примеси Er слабо видоизменяется в процессе последующего отжига. Так, в процессе 30-ти минутного отжига при температуре 1000°C наблюдается лишь незначительное (~ 30 нм) смещение профиля эрбиевой примеси к поверхности образца (рис. 2.1b).

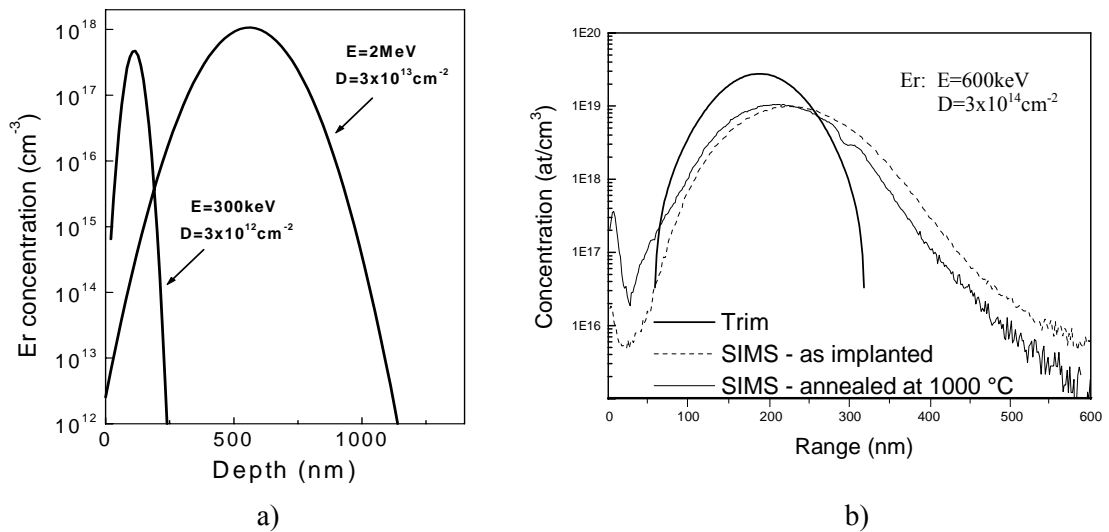


Рис. 2.1. Профили распределения примеси Er в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er: а) профили распределения эрбия в слоях, имплантированных с энергиями  $E_{ion} = 300$  кэВ и 2 МэВ, дозы имплантации -  $3 \cdot 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  и  $3 \cdot 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$  (данные расчета по программе TRIM); б) профили распределения эрбия в ионно-имплантированном слое c-Si:Er до и после отжига при температуре 1000°C в течение 30 мин (данные ВИМС). Слой имплантировался с энергией  $E_{ion} = 600$  кэВ, доза эрбия -  $3 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ .

С целью исследования влияния солегирующих примесей на интенсивность фото- и электролюминесценции и условия формирования оптически активных центров редкоземельной примеси в работе проводилась дополнительная имплантация слоев c-Si:Er кислородом (O), бором (B) и фосфором (P). В этом случае энергии имплантации подбирались таким образом, чтобы профиль солегирующей примеси совпадал с имплантационным профилем ионов эрбия. В частности, при имплантации эрбия с  $E_{ion} = 300$  кэВ и 80 кэВ (профиль, однородный по толщине) имплантация солегирующих примесей проводилась при следующих условиях: O – имплантация с  $E_{ion} = 45$  кэВ и 45 кэВ под углом 66° к мишени, B – имплантация с  $E_{ion} = 30$  кэВ и 30 кэВ под углом 68°, P – имплантация с энергиями 80 кэВ и 30 кэВ. В структурах, имплантированных ионами эрбия с  $E_{ion} = 2$  МэВ, дополнительная имплантация кислорода проводилась с  $E_{ion} = 285$  кэВ.

В серии образцов с приповерхностным легированием, т.е. имплантированных ионами эрбия с энергией 300 кэВ, доза эрбия ( $D_{ion}$ ) варьировалась от  $7 \cdot 10^{11}$  до  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует концентрации редкоземельной примеси в имплантированных слоях  $10^{17} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При дополнительной имплантации кислорода дозы подбирались таким образом, чтобы результирующая концентрация солегирующей примеси на порядок превышала концентрацию атомов эрбия. Имплантация ионами бора и фосфора проводилась с дозами  $2 \cdot 10^{12} \div 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

Для рассматриваемых структур, имплантированных с энергиями 2 МэВ, дозы имплантации эрбия составляли  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (концентрации атомов эрбия в максимуме профиля распределения -  $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , соответственно). Кислород в этом случае имплантировался с теми же, либо на порядок большими дозами. По данным рентгенодифракционного анализа, вплоть до доз имплантации  $\sim 3.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (доза эрбия) в структурах не наблюдалось аморфизации кремниевого слоя.

После проведения имплантации, исследуемые образцы отжигались в установке быстрого отжига (RTA) в потоке азота. В зависимости от длительности и количества стадий, рассматривалось несколько процедур отжига: i) одностадийный быстрый отжиг в течение 15 с при температуре 900°C, ii) одностадийный длительный отжиг в течение 30 минут в интервале температур 600 ÷ 1100°C и iii) двухстадийный отжиг, включающий в себя отжиг при температуре 600°C в течение 30 минут и отжиг при температуре 900°C в течение 15 с.

Как показывалось рядом авторов (см. Гл.1), отжиг при температуре 900°C в течение 30 минут является наиболее эффективным для достижения максимальной интенсивности ФЛ в имплантированном эрбием материале CZ-Si, при этом для материала FZ-Si наиболее оптимальным считается одностадийный отжиг при 600°C. Рассмотренная в работе процедура двухстадийного отжига включала в себя этап твердофазной эпитаксии, приводящий к перекристаллизации аморфизованного в процессе имплантации слоя, и стадию “активационного” отжига ионов эрбия при температуре 900°C.

На базе ионно-имплантированных слоев c-Si:Er формировались диодные *p-n* структуры, где легированный эрбием слой играл роль слоя *n*-типа проводимости (как показали результаты исследований, все полученные слои c-Si:Er имели *n*-тип проводимости с уровнем легирования, равным  $\sim 10$ -20% от полной концентрации примеси Er). Диодные мезаструктуры формировались стандартным фотолитографическим методом, на лицевую и тыльную сторону наносились омические контакты – Au (контакт к

*n*-слою, легированному Er) и Al/Au (контакт к подложке *p*- типа проводимости). Площадь поверхности, свободной для вывода излучения в мезоструктуре, т.е. свободной от металлических контактов, составляла 2x2 мм<sup>2</sup>. Излучение выводилось с лицевой поверхности образца.

## **2.2. Структуры c-Si:Er, выращенные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии**

Альтернативно методу ионной имплантации, для получения структур c-Si:Er в работе использовался также новый в этой области метод сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (СМЛЭ). От стандартных методик молекулярно-лучевой эпитаксии метод отличается принципом формирования молекулярных потоков легирующей примеси, и основного материала, Si, создаваемых в данном случае сублимацией резистивно нагреваемых источников. Для роста однородно и селективно легированных структур c-Si:Er/Si, рассматриваемых далее в работе, использовались две методики сублимационной МЛЭ, различающиеся по типу источников редкоземельной примеси. Это - методика роста из поликристаллического источника кремния, легированного эрбием (poly-Si:Er), и - методика, использующая металлический эрбий (met-Er) в качестве источника примеси.

**Методика роста структур с использованием источника poly-Si:Er.** В этом методе молекулярные потоки основного материала (Si) и легирующей примеси (Er) формируются сублимацией поликристаллического источника кремния, исходно легированного эрбием (poly-Si:Er). В качестве сублимирующих источников в работе использовались пластины размером 90 x 7 x 1 мм<sup>3</sup>, вырезанные из слитков poly-Si:Er, специально выращенных для этих целей методом вытягивания из расплава. По данным ВИМС анализа, содержание эрбия и кислорода в источниках составляло, соответственно,  $10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Опираясь на результаты проведенных исследований фотопроводимости и поглощения в ИК диапазоне, можно показать, что эрбий в поликристаллических источниках оптически и электрически не активен. В ряде случаев, в частности для увеличения толщины слоев, солегирования слоев c-Si:Er другими примесями и роста селективно легированных структур Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si, в работе использовались также дополнительные сублимирующие источники кремния *p*- (*n*-) типа проводимости с удельным сопротивлением  $5 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Взаимно-перпендикулярное расположение источников по отношению к подложке позволяло одновременно варьировать толщину и уровень легирования растущего слоя.

В качестве подложек в работе использовались промышленные пластины кремния *p*- и *n*- типа проводимости с удельным сопротивлением  $0.005 \div 20$  Ом·см. Приводимые далее результаты исследований фотолюминесценции были получены на структурах, выращенных на подложках кремния марок КДБ-10, КДБ-20 ориентации (100). Как будет показано в работе (см. п.3.3), увеличение уровня легирования подложки приводит к значительному гашению сигнала ФЛ и в этой связи использование сильно легированных подложек является целесообразным лишь при создании электролюминесцентных (диодных, транзисторных) структур.

Эпитаксиальный рост слоев проводился в вакууме  $\sim (2-9) \cdot 10^{-7}$  мбар при температурах роста ( $T_{gr}$ ), варьируемых в диапазоне от 400 до 700°C. Здесь минимальная температура соответствует условиям роста без специального подогрева подложки и определяется ее внешним разогревом за счет близко расположенных источников. Непосредственно процессу роста предшествовал предварительный отжиг источников и подложек при температуре 1300 – 1400°C, необходимый для достижения максимально чистой поверхности роста и устранения тем самым причин зарождения дефектов в растущем слое. В процессе роста источники испарялись из твердого состояния, т.е. при температурах ниже температуры плавления ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ). Скорость эпитаксиального роста в этом методе составляет  $\sim 0.2 \div 5$  мкм/час.

Как показали результаты исследований, эпитаксиальные слои *c*-Si:Er, выращенные этим методом, обладают высоким структурным совершенством. Об этом свидетельствуют данные спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и металлографического анализа. По данным ОРР в слоях *c*-Si:Er, выращенных при температуре роста 600°C, выход рассеянных ионов ( $\chi_{min}$ ) в режимах каналирования составил: 5% – при ориентации зондирующего пучка в направлении кристаллографической оси  $\langle 100 \rangle$ , и 27%, 35% – в режимах каналирования в кристаллографических плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ , соответственно [A8,A11]. В свою очередь, исследования металлографическим методом показали, что уровень дефектов в слоях не превышает уровень дефектов в исходных подложках, детектируемая плотность дислокаций  $< 10^4 \text{ см}^{-2}$  [A10]. В слоях *c*-Si:Er наблюдается упорядоченное встраивание примеси эрбия в решетку кремния. Результаты измерений ОРР с угловым сканированием, полученные для слоев *c*-Si:Er, приведены на рис. 2.2а. Как видно из рисунка, угловые зависимости  $\chi_{min}$  ионов, рассеянных на примеси эрбия, практически полностью

воспроизводят угловые зависимости ионов, рассеянных на атомах решетки с примерно 30% расхождением в центре канала.

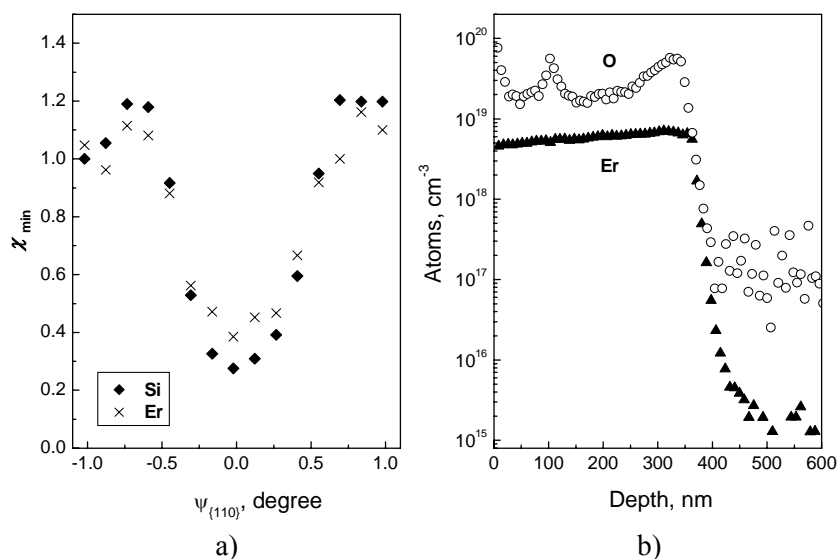


Рис. 2.2. Результаты исследований эпитаксиальных слоев c-Si:Er, выращенных из поликристаллических источников, методами ВИМС и ОРР: а) азимутальные зависимости нормированного выхода ионов  $\text{He}^+$  (энергия 400 кэВ), рассеянных на атомах кремния и эрбия (сканирование в кристаллографической плоскости  $\{110\}$ , данные ОРР); б) распределение атомов Er и O в слое c-Si:Er (данные ВИМС). Результаты приведены для однородно легированного слоя c-Si:Er, выращенного при температуре роста  $600^\circ\text{C}$  [A8].

Профили распределения примесей Er и O в эпитаксиальном слое c-Si:Er, выращенном при температуре  $600^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 2.2б. Как видно из рисунка, содержание эрбия и кислорода в слое составляет, соответственно,  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  и  $\sim 4 \cdot 10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>. По результатам исследований серии однородно легированных слоев c-Si:Er, полученных при разных условиях роста, можно показать, что концентрация эрбия  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  является максимальной для слоев, выращенных этим методом, и определяется преимущественно уровнем легирования источников. В процессе эпитаксиального роста практически не проявлялся эффект накопления (сегрегации) примеси эрбия на поверхности роста [A8,A10]. Как видно из профиля ВИМС, приведенного на рисунке, в слое наблюдается однородное распределение атомов эрбия по толщине при достаточно резком концентрационном переходе пленка-подложка (концентрация Er меняется на два порядка величины на участке толщиной 35 нм). При прочих равных условиях, понижение температуры роста до  $400^\circ\text{C}$  в этом методе не приводило к значительным изменениям профилей распределения Er и O. Здесь следует отметить высокие содержания кислорода в

эпитаксиальных слоях c-Si:Er ( $[O] \sim 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Возможными источниками кислорода в процессе роста являются остаточный кислород в камере роста и кислород в сублимирующих источниках poly-Si:Er ( $\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Исследования электрофизических параметров слоев c-Si:Er показали, что, независимо от температуры роста и характера послеростовой термообработки, последние обладают *n*-типом проводимости. По данным вольт-фарадных измерений и измерений эффекта Холла, концентрация свободных носителей заряда в слоях составляет  $10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ), холловская подвижность электронов  $\sim 300 \div 550 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [A8,A10].

Приведем типичные параметры структур c-Si:Er, выращенных из поликристаллических источников.

В образцах с однородно легированным слоем c-Si:Er толщины слоев ( $d_{\text{Si:Er}}$ ) составляли  $0.2 \div 4 \text{ мкм}$ , концентрация примеси Er –  $(0.5 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , содержание кислорода –  $1 \cdot 10^{19} \div 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , плотность дислокаций и дефектов роста  $< 10^4 \text{ см}^{-2}$ , концентрация свободных носителей заряда в слое  $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_n = 340 - 550 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Далее в работе будет рассмотрен новый тип структур – периодические селективно легированные структуры Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si (см. п.3.3). Параметры исследованных образцов приведены в Таблице 2.1. Число периодов Si:Er/Si в структурах варьировалось от 16 до 400, толщины слоев Si и Si:Er составляли  $1.7 \div 100 \text{ нм}$  и  $2.3 \div 50 \text{ нм}$ , соответственно, концентрация примеси Er в слоях Si:Er не превышала  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Наличие селективного распределения примеси в структурах этого типа подтверждается данными C-V профилирования и обратного резерфордского рассеяния [A6,A17]. Спектр ОРР, показывающий профиль распределения примеси Er в селективно легированной структуре, приведен на рис. 2.3.

**Методика роста, использующая металлический источник Er.** Методика роста из металлического источника Er предполагает использование отдельных источников редкоземельной примеси и основного материала. В этом методе поток атомов Er создавался сублимацией полоски эрбия, вырезанной из высокочистого металла (99.9% Er). Для формирования потока атомов Si использовались прямоугольные пластины размером  $90 \times 4 \times 4 \text{ мм}^3$ , вырезанные из слитка высокоомного Si ( $\rho = 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) и нагреваемые пропусканием тока до температуры  $1350 - 1380^\circ\text{C}$ . Источники потоков основного материала и примеси располагались параллельно друг другу и отделялись экраном, изготовленным из высокоомного кремния. Как и в предыдущем методе, в качестве подложек в работе использовались промышленные пластины кремния *p*-типа

проводимости с удельным сопротивлением 10 - 12 Ом·см. Подложки вырезались по плоскости (100) с отклонением  $\sim 0.15^\circ$ .

Таблица 2.1. Параметры селективно легированных структур Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si, полученных методом сублимационной МЛЭ

Образец	N	$d_{\text{Si:Er}}$ , нм	$d_{\text{Si}}$ , нм	$\Sigma d_{\text{Si:Er}}$ , мкм	$\Sigma d$ , мкм	Источник Si
#49	52	7	12	0.36	0.99	<i>n</i> -Si ( $7 \cdot 10^{-3} \Omega\text{см}$ )
#51	400	2.3	1.7	0.92	1.6	<i>p</i> -Si (10 $\Omega\text{см}$ )
#52	196	2.3	6.5	0.45	1.72	<i>p</i> -Si (10 $\Omega\text{см}$ )
#54	44	6.2	31.3	0.27	1.65	<i>p</i> -Si (10 $\Omega\text{см}$ )
#56	19	5.0	100.0	0.095	2	<i>p</i> -Si (10 $\Omega\text{см}$ )
#64	94	4.5	19	0.42	2.2	<i>p</i> -Si ( $10^4 \Omega\text{см}$ )

В таблице: N – число периодов Si:Er/Si,  $d_{\text{Si:Er}}$  – толщина легированного эрбием слоя,  $d_{\text{Si}}$  – толщина промежуточного, нелегированного слоя Si,  $\Sigma d_{\text{Si:Er}}$  – суммарная толщина слоев Si:Er,  $\Sigma d$  – полная толщина структуры, “источник Si” – источник, используемый для роста промежуточных слоев Si.

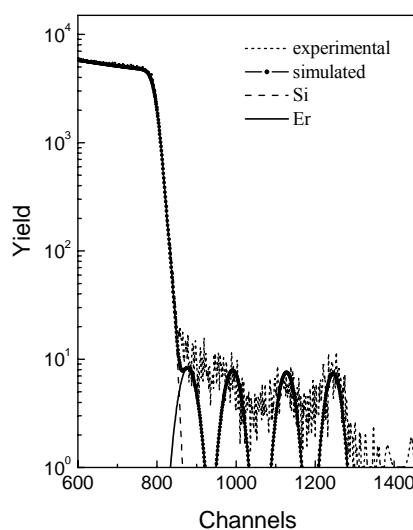


Рис. 2.3. Данные спектроскопии OPP, полученные для селективно легированной структуры Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si с толщинами слоев  $d_{\text{Si}} = 350 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Si:Er}} = 150 \text{ \AA}$ , концентрация примеси Er  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Сплошной линией на рисунке приведена аппроксимация экспериментального спектра теоретическим, рассчитанным методом Монте Карло [A17].

Эпитаксиальный рост слоев c-Si:Er проводился в установке с базовым давлением  $(1-2) \cdot 10^{-8}$  Торр. Предварительно кремниевые источники и подложка отжигались при температуре  $1250^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин, температура отжига металлического источника соответствовала  $800^{\circ}\text{C}$ . Росту легированного эрбием слоя предшествовал рост буферного слоя кремния толщиной  $\sim 0.2$  мкм при температуре подложки  $1000^{\circ}\text{C}$ . Слои c-Si:Er выращивались при температурах подложки  $500 - 550^{\circ}\text{C}$ . Поток атомов Er в этом методе контролируется температурой эрбиевого источника, варьируемой в диапазоне от  $700$  до  $960^{\circ}\text{C}$  (нагрев металлической полоски Er осуществлялся прямым пропусканием тока до  $10 - 13$  А). Дополнительное легирование кислородом в процессе роста осуществлялось напуском кислорода в камеру роста до давлений  $3 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-6}$  Торр. Скорость эпитаксиального роста –  $1 - 3$  мкм/час.

Как показали результаты исследований, использование металлического источника позволяет выращивать слои с концентрацией примеси эрбия  $10^{18} \div 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$  [A18], при этом структурное совершенство слоев непосредственно зависит от уровня легирования редкоземельной примесью. Максимальная концентрация примеси, достигаемая в слоях c-Si:Er при сохранении их кристалличности, составляет  $\sim 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ . По данным спектроскопии обратного резерфордского рассеяния и результатам металлографического анализа слои c-Si:Er с концентрацией Er  $\leq 5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  обладали высоким структурным совершенством (выход рассеянных ионов,  $\chi_{\text{min}}$ , в режиме каналирования в методе ОРР составил  $\sim 3.3\%$ , плотность точечных дефектов, определяемых металлографическим методом,  $\sim 10^2$   $\text{см}^{-2}$ ). При концентрациях примеси, превышающих  $5 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , в слоях возрастала плотность дислокаций ( $\sim 10^2 - 10^3$   $\text{см}^{-2}$ ) и дефектов упаковки ( $\sim 10^2 - 10^3$   $\text{см}^{-2}$ ), плотность дефектов в слоях с концентрацией Er  $\sim 5 \cdot 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  достигала  $10^5$   $\text{см}^{-2}$ . Как показали результаты исследований методом реплик на электронном микроскопе, при высоких уровнях легирования на поверхности слоев c-Si:Er проявляется рельеф, свидетельствующий об образовании мелкоблочной структуры слоя. При максимальных концентрациях Er  $\sim 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$  слои имели поликристаллическую структуру, выход рассеянных ионов в режиме каналирования в методе ОРР в этом случае составлял  $\sim 33\%$  [A18,A20,A22].

Типичные параметры слоев c-Si:Er, выращенных с использованием металлического источника эрбия: толщина слоев ( $d_{\text{Si:Er}}$ )  $\leq 12$  мкм, уровень легирования примесью Er  $\sim 10^{18} \div 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$ ,  $n_{300\text{K}} = (0.02 - 4) \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  (по данным измерений эффекта Холла), содержание кислорода и углерода в слоях –  $10^{19} \div 10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  (данные ВИМС).



Отжиг эпитаксиальных структур c-Si:Er, рассмотренных далее в работе, проводился либо непосредственно на завершающей стадии роста (в ростовой камере) при температуре 900°C в течение 30 мин, либо в процессе последующей послеростовой обработки. В последнем случае отжиг проводился в атмосфере водорода или в вакууме, время отжига варьировалось от 3 до 30 мин, диапазон температур 600 ÷ 900°C.

### 2.3. Слои пористого кремния, легированные эрбием

Слои *por*-Si были получены методом анодного травления подложек кремния в растворе плавиковой кислоты (HF). В работе использовалась электролитическая ячейка одностороннего травления, схематически показанная на рис. 2.4. Ячейка представляет собой съемный тефлоновый цилиндр с отверстием в нижней части диаметром 1 см, под которым на металлическом электроде крепится образец, вторым электродом (катодом) служила платиновая сеточка. Травление слоев проводилось в гальваностатическом режиме.

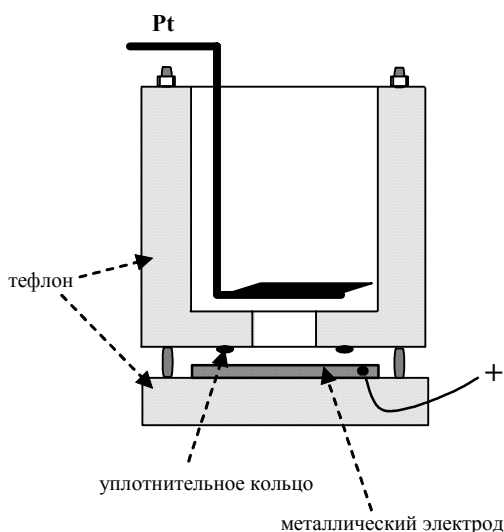


Рис. 2.4. Электролитическая ячейка, используемая для формирования *por*-Si и электролитического легирования. Полярность напряжения, указанная на рисунке соответствует режиму травления. В режиме электролитического легирования полярность противоположна.

Для получения слоев *por*-Si использовались как сильнолегированные ( $p^+$ -Si, с удельным сопротивлением 0.002 Ом·см), так и высокоомные ( $p^-$ -Si, с удельным сопротивлением 10 Ом·см) подложки кремния ориентации (100). В последнем случае для достижения однородности распределения электрического поля и улучшения контакта с металлическим электродом на тыльную сторону подложки наносился алюминиевый омический контакт. Раствор электролита подготавливался на базе 40%-го водного раствора плавиковой кислоты и 98%-го этилового спирта (электролит HF/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O). Процентное содержание HF в электролите определяется в этом случае простым соотношением компонент раствора. Использовались электролиты с 20%, 30% и 16%

содержанием HF, т.е. растворы с соотношением компонент раствор плавиковой кислоты / этиловый спирт: 1/1, 3/1 и 2/3. Предварительные стадии обработки подложек включали в себя обезжиривание подложек, удаление естественного окисла в 10%-ом растворе плавиковой кислоты и стадию удаления “нарушенного” поверхностного слоя Si за счет активированного окисления в растворе  $H_2SO_4/H_2O_2$  с последующим стравливанием окисла.

Полученные структуры *por*-Si анализировались гравиметрическим методом (определение пористости слоев), методом  $\alpha$ - сканирования (определение толщины слоев), методом растровой электронной микроскопии (анализ морфологии слоев) и спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (определения концентрации и распределения примеси Eg в слое).

На рисунке 2.5 показаны условия формирования слоев *por*-Si. Варьируя плотность тока, содержание HF в электролите и время травления, можно получать слои с пористостью от 20 до 80% и толщиной несколько десятков микрон (под пористостью понимается процент диссоциированного материала в протравленном слое). Как видно из рисунка, пористость слоев возрастает с увеличением плотности тока через электролитическую ячейку и уменьшается с увеличением содержания плавиковой кислоты в электролите (Рис. 2.5а). Эта зависимость наблюдается для слоев *por*-Si, полученных как на высокоомных ( $p^-$ -Si), так и сильнолегированных ( $p^+$ -Si) подложках кремния. Как известно, содержание HF определяет значение критической плотности тока, при которой режим травления переходит из ограниченного переносом заряда в кремниевом электроде в ограниченный массопереносом в электролите и начинает носить полирующий характер (режим электрохимической полировки). В наших условиях этот режим наблюдался в электролитах с 20%-ным содержанием плавиковой кислоты при плотностях тока  $\geq 80$  mA/cm<sup>2</sup> на подложках  $p^+$  кремния (рис. 2.5а). Как правило, в этих случаях происходит отслаивание пористого слоя. Слои с высокой пористостью могут быть получены как на высокоомных, так и сильнолегированных подложках кремния. Основное отличие заключается в малых плотностях тока, при которых достигается высокая пористость в высокоомных материалах. Как видно из рисунка 2.5а, при травлении в электролите с 20%-ным содержанием HF, пористость  $\sim 75\%$  достигается в  $p^-$ -Si при плотностях тока  $\sim 10$  mA/cm<sup>2</sup>, для достижения этой же пористости в  $p^+$  материале плотность тока должна превышать 100 mA/cm<sup>2</sup>. При заданной плотности тока и содержании HF в электролите, пористость и толщина слоев непосредственно зависят от времени травления (рис. 2.5b,c). Пористость слоев возрастает с увеличением времени

травления и, как правило, существенно выше в толстых слоях *por*-Si. Скорости травления составляли  $\sim 4$  мкм/мин и  $\sim 0.4$  мкм/мин для  $p^+$  и  $p^-$  подложек кремния, соответственно (травление в электролите с 20% содержанием HF).

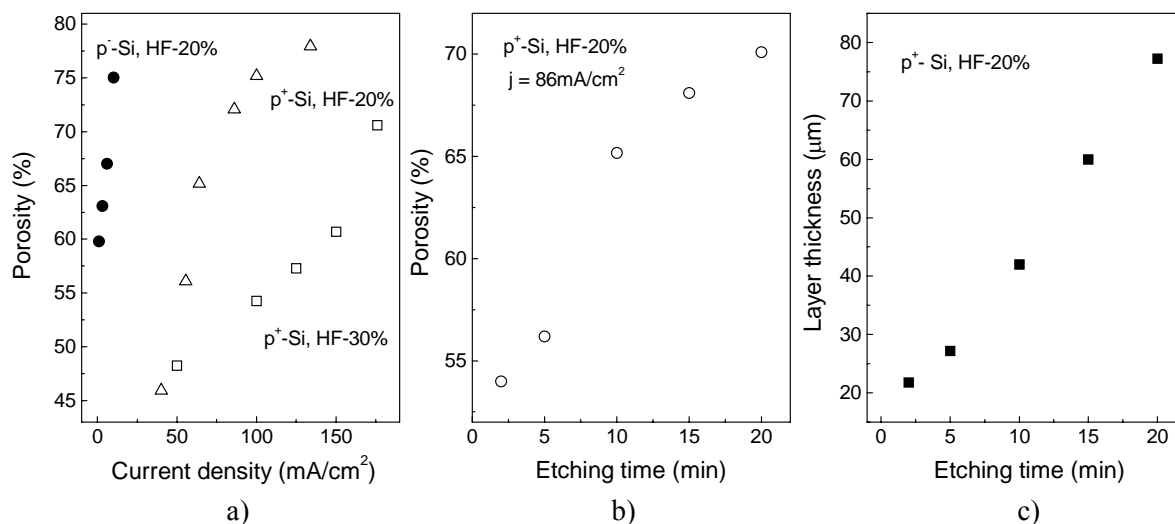


Рис. 2.5. Зависимости параметров слоев *por*-Si от условий травления: а) – зависимость пористости слоя от плотности тока через электролитическую ячейку. На рисунке приведены зависимости, полученные для  $p^-$  и  $p^+$  подложек Si, подвергавшихся анодному травлению в электролитах с содержанием HF 20% и 30%; б) – зависимость пористости слоя от времени травления. Зависимость приведена для  $p^+$  подложек Si, плотность тока травления – 86 мА/см<sup>2</sup>, содержание HF в электролите 20%; в) – зависимость толщины слоя *por*-Si от времени травления. Зависимость получена для  $p^+$  подложек Si, содержание HF в электролите 20%.

Морфология поверхности полученных слоев *por*-Si непосредственно зависела от типа кремниевой подложки. В слоях, полученных на подложках  $p^+$ -Si наблюдалась разветвленная система пор, простирающихся вглубь материала (в слоях с пористостью  $\sim 58\%$  размер пор составлял  $\sim 10$  нм), тогда как на подложках  $p^-$ -Si происходило изотропное травление поверхности, оставляющее на поверхности структуры островковые участки кремния размерами от единиц до сотен нанометров. Например, в слоях с пористостью  $\sim 73\%$  размеры островковых участков составляли  $\sim 40\div 200$  нм.

Для внедрения редкоземельной примеси в пористый слой в работе использовалось несколько методов, включая: 1) электролитическое легирование, 2) легирование из эрбий-содержащих оксидных пленок, сформированных золь-гель методом, а также 3) метод ионной имплантации. Далее в работе приводятся результаты исследований образцов *por*-Si:Er, полученных с использованием первых двух методик, оказавшихся наиболее перспективными с точки зрения создания эффективно излучающих слоев *por*-Si:Er.

Отметим, что предпринятые нами попытки создания структур *por*-Si:Er методом ионной имплантации не привели к заметным результатам. Ни в случае проведения имплантации ионов Er в пористый слой, ни в случае формирования пористого слоя на ионно-имплантированных слоях *c*-Si:Er не удалось получить образцы, демонстрирующие сколько-нибудь заметный сигнал ФЛ в диапазоне 1.54 мкм, связанный с примесью эрбия. Очевидно, причинами этого являются как значительные структурные нарушения пористого слоя, возникающие в процессе имплантации, и неоднозначность последующего процесса рекристаллизации слоя при отжиге, так и уменьшение концентрации примеси Er в слое после анодного травления. Как показали результаты исследований, анодное травление ионно-имплантированных слоев *c*-Si:Er приводит к уменьшению концентрации эрбия на порядок величины.

**Методика электролитического легирования.** Электролитическое легирование слоев *por*-Si проводилось в работе непосредственно после процедуры анодного травления в электрохимической ячейке, приведенной на рис. 2.4. Полярность прикладываемого напряжения в этом случае противоположна полярности напряжения в режиме анодного травления. В работе использовался электролит  $\text{Er}_2\text{Cl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (раствор соли эрбия в этиловом спирте в соотношении 20 мг соли на 100 мл спирта). Легирование проводилось при плотностях тока  $\sim 1 - 5 \text{ мА/см}^2$ , концентрация вводимой примеси Er может быть оценена из соотношения  $[\text{Er}] = 0.1 \cdot Q$ , где  $Q$  – полный заряд, протекающий через электролитическую ячейку. Как показали результаты исследований, процесс электролитического легирования позволяет получать структуры с равномерным распределением редкоземельной примеси по глубине пористого слоя. В качестве примера на рисунке 2.6 приведены спектры ОПП слоев *por*-Si:Er, легированных электролитическим методом и методом легирования из эрбий-содержащих золь-гель пленок (методика описана ниже). Как видно из рисунка, в случае электролитического легирования имеет место однородное распределение примеси Er по глубине (толщина слоя *por*-Si в приведенном образце 1 мкм).

После процедуры электролитического легирования образцы *por*-Si:Er отжигались в установке быстрого отжига (RTA), позволяющей производить обработку образцов во временном диапазоне от нескольких секунд до получаса при температурах от 200 до 1050°C. При обработке пористого кремния процесс отжига играет двойную роль. Это, с одной стороны – диффузионное внедрение атомов эрбия вглубь материала, с другой – пассивация разветвленной поверхности пор. Соответствующим образом подбиралась атмосфера, в которой производился отжиг: в потоке азота, смеси азота и водорода (так

называемый формирующий газ), а также в потоке азота с кислородом. Содержание “добавочных” газов (кислорода и водорода) в смесях варьировалось.

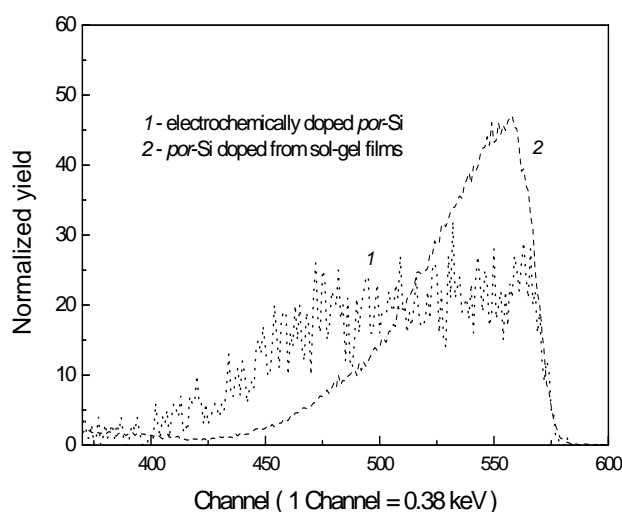


Рис. 2.6. Спектры ОРР (рассеяние на атомах Er), полученные в образцах *por-Si:Er*, легированных эрбием с использованием двух разных методик: 1 – электролитического легирования, 2 – легирования из эрбий-содержащих золь-гель пленок.

Далее в работе (см. Гл.4) будут приведены результаты люминесцентных исследований образца *por-Si:Er* со следующими параметрами: пористость слоя – 70%, толщина слоя *por-Si* – 2 мкм, концентрация Er в слое –  $4.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , пористый слой был получен на подложке *p-Si* с удельным сопротивлением 10 Ом·см, образец отжигался в атмосфере азота и кислорода с 20% содержанием кислорода, температура отжига – 1000°C, длительность отжига – 10 с. Аналогичные результаты были получены, в том числе, и в образцах с пористостью слоя ~ 80%, толщина слоя – 10 мкм, концентрация Er –  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , образцы были получены на подложках *n-Si* с удельным сопротивлением 0.01 Ом·см. Уменьшение содержания кислорода в атмосфере отжига приводило к перераспределению вклада различных оптических центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в люминесцентный отклик структур и изменению интенсивности и температуры гашения сигнала ФЛ (см. п.4.3).

**Структуры *por-Si/эрбий-содержащие золь-гель пленки.*** Методика легирования слоев пористого кремния из эрбий-содержащих золь-гель пленок предполагает введение в поры материала пленок золь-гелей, содержащих легирующую примесь, и последующий процесс диффузии примеси в кремниевую матрицу при высокотемпературном отжиге. Пленки золь-гелей формируются на основе коллоидных растворов, включающих в себя компоненты пленкообразователя и легирующей примеси. Для получения эрбий-содержащих пленок оксидов кремния (пленки силикагеля), титана и железа в качестве

пленкообразующих компонент в работе использовались тетраоксисилан, тетраоксититан и гидроксид железа, содержание редкоземельной примеси в растворах обеспечивалось введением солей эрбия. Коллоидные растворы наносились методом центрифугирования и подвергались последующим термообработкам с формированием в пористой матрице пленок гелей – ксерогелей и – стеклообразных пленок оксидов (детально методика формирования пленок золь-гель методом изложена в монографии [93]). В работе рассмотрены пленки оксидов кремния, титана и железа с содержанием эрбия 1, 10 вес.%. Исследовались образцы микро- и мезопористого кремния с толщинами слоев 5 - 10 мкм, активирующий высокотемпературный отжиг структур проводился при температурах  $800 \div 1050^\circ\text{C}$  в интервале времени от 10 с до 15 мин.

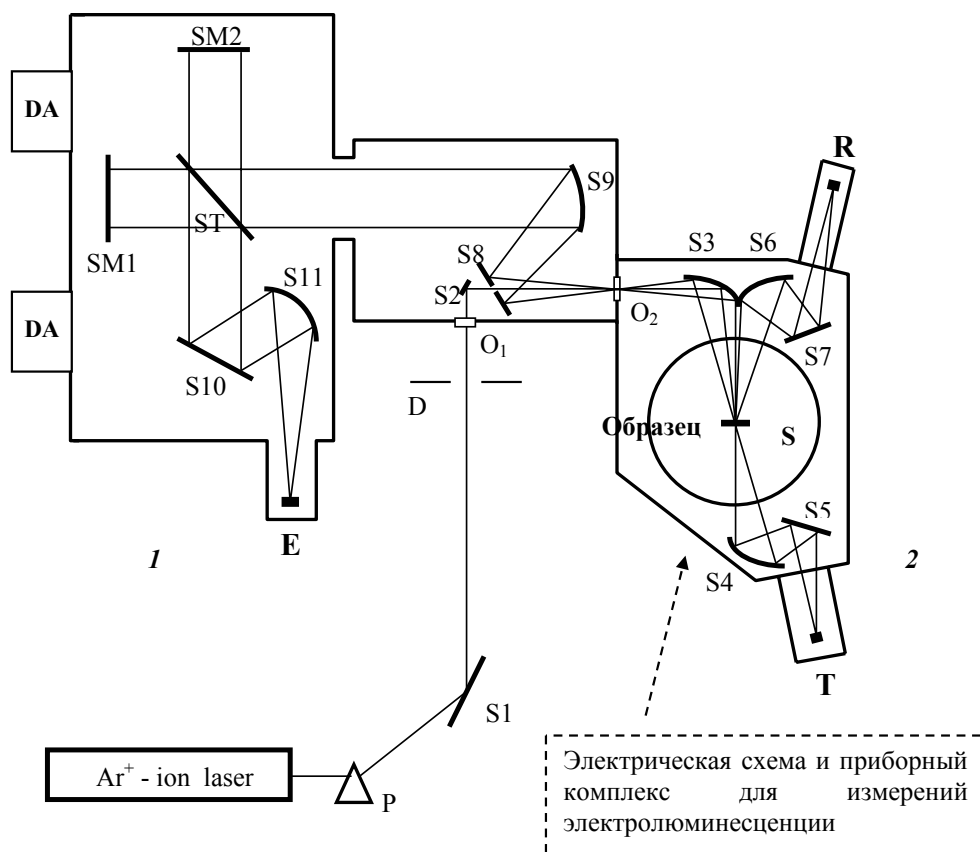
Дополнительно в работе исследовались также образцы легированного эрбием кварцевого стекла. Исследовались образцы стекол, синтезированных для производства оптических волокон, содержание примеси эрбия в стеклах составляло 0.1 - 0.2 вес.%.

#### **2.4. Методы фото- и электролюминесценции**

Люминесцентные исследования проводились на экспериментальных установках с дифракционными спектрометрами и фурье-спектрометрами высокого разрешения. Спектральное разрешение последних  $\geq 0.02 \text{ см}^{-1}$ .

В работе использовались фурье-спектрометры моделей BOMEM DA8 и BOMEM DA3.36. Схема экспериментальной установки с фурье-спектрометром показана на рисунке 2.7. Установка состоит из двух отдельных блоков: собственно самого спектрометра (1 на рис. 2.7) и камеры с образцами (2 на рис. 2.7), соединенных между собой окном из материала KBr ( $\text{O}_2$ ), прозрачным в диапазоне  $5000 - 11000 \text{ см}^{-1}$ . Создание специального блока для образцов позволяло проводить измерения как люминесценции (порт E), так и отражения (порт R), и пропускания (порт T), в высоком вакууме ( $\sim 10^{-9}$  Торр) и использовать для низкотемпературных измерений проточный криостат с охлаждаемой камерой, фиксируемой в камере для образцов. Измерения ФЛ проводились в геометрии “обратного луча”, т.е. для входа излучения использовался тыльный оптический порт спектрометра – см. рис. 2.7. Для фокусировки и заведения возбуждающего лазерного излучения в окно входного порта камеры с образцами использовалось сферическое зеркало с большим фокусным расстоянием  $F=50 \text{ см}$  (фокусирующее зеркало S1). После входа в камеру с образцами через окно  $O_1$  и отклонения зеркалом S2, лазерный луч фокусировался тороидальным зеркалом S3 на исследуемый образец. Люминесцентное излучение образца собиралось тем же тороидальным зеркалом S3 и проходило тот же путь

до зеркала S8, что и возбуждающий луч. Далее, после преобразования коллиматором (S9), параллельный пучок излучения заводился в интерферометр Майкельсона собственно фурье-спектрометра. Выходящий сигнал с интерферометра фокусировался тороидальным зеркалом S11 в фокальной плоскости детектора, монтируемого на эмиссионном выходе спектрометра (порт E).



*P* – Призма; *S1* – Фокусирующее зеркало ( $F=50$  см); *D* – Диафрагма; *O<sub>1</sub>* – Кварцевое окно; *S2* – Отклоняющее зеркало; *O<sub>2</sub>* – КВт-окно с диафрагмой; *S3, S4, S6, S11* – Тороидальные зеркала; *S5, S7, S10* – Отклоняющие зеркала; *S8* – Зеркало с отверстием для прохождения лазерного луча; *S9* – Коллиматор; *SM1* – Стационарное зеркало интерферометра Майкельсона; *SM2* – Подвижное зеркало интерферометра Майкельсона; *ST* – Делитель луча в интерферометре Майкельсона; *DA* – Детекторная ассамблея спектрометра; *E* – Выход для измерений в режиме эмиссии; *R* – Выход для измерений в режиме отражения; *T* – Выход для измерений в режиме пропускания; *S* – Камера для образцов, откачиваемая до давлений  $\sim 10^{-9}$  Торр. Специальный фланец фиксирует охлаждаемую камеру проточного криостата, используемого для измерений в диапазоне температур 5 - 300 К.

Рис. 2.7. Принципиальная схема измерений фото- и электролюминесценции в ближнем ИК диапазоне в установке с фурье-спектрометром. На рисунке схематически показан фурье-спектрометр (левая часть рисунка – 1) и камера для образцов (правая часть рисунка – 2), показан оптический ход возбуждающего луча (луч аргонового лазера) и ход лучей в геометриях измерений фото- и электролюминесценции (порт E фурье-спектрометра), геометриях отражения (выход R) и пропускания (выход T).

В качестве источников возбуждения в работе использовались  $Kr^+$ - и  $Ar^+$ - лазеры с длинами волн возбуждения – 647 нм, 514.5 нм и 488 нм. Мощность излучения лазеров в эксперименте не превышала 500 мВт при 40 - 60 процентных потерях в оптическом тракте. Относительные изменения мощности за время регистрации спектров не превышали 10%.

Для регистрации сигналов фото- и электролюминесценции использовались детекторы: детектор InGaAs - обнаружительная способность  $D^* \geq 5 \cdot 10^{12}$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$  при рабочей температуре 77 К, диапазон чувствительности - 0.91 ÷ 1.57 мкм;

охлаждаемые Ge детекторы модели North-Coast EO-817A - обнаружительная способность  $D^* \geq 5 \cdot 10^{13}$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$  при температуре 77 К, диапазон чувствительности 0.8 ÷ 1.7 мкм.

Кинетические измерения, исследования спектроскопии возбуждения ФЛ (ВФЛ), а также ряд измерений фото- и электролюминесценции с импульсным возбуждением проводились на установке с дифракционным спектрометром. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.8. В установке используется дифракционный спектрометр с двойным монохроматором SPEX-1402. В условиях эксперимента, в режиме измерений ФЛ, луч возбуждающего лазера фокусировался с помощью системы линз (L1) и зеркал (S4, S5) примерно под углом 45° на поверхности образца. Образец помещался в оптический криостат заливного типа. Излучение образца фокусировалось на входную щель спектрометра линзами L2 и L3, где, во избежание засветки отраженным лучом возбуждающего лазера, устанавливался оптический светофильтр (рис. 2.7). Фотолюминесцентные измерения проводились в режиме модуляции возбуждающего излучения, осуществляемой механическим, либо акусто-оптическим модулятором (модулятор М на рис. 2.7). Сигнал детектировался с помощью стандартной техники Lock-in. Как и в предыдущем случае, для измерений в ближнем ИК диапазоне использовались детекторы Ge и InGaAs. В зависимости от ширины щелей спектрометра, используемых в эксперименте, и определяемых в большинстве случаев интенсивностью сигнала люминесценции, спектральное разрешение системы варьировалось от 10 до 40 Å.

Принципиальная схема измерений спектроскопии возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) показана пунктирными линиями на рис. 2.8. Для измерений спектроскопии возбуждения в работе использовался перестраиваемый Ti- сапфировый лазер. В зависимости от выбора компонент (зеркал резонатора) в оптической схеме лазера, измерения проводились в диапазонах длин волн 740 ÷ 860 нм и 950 ÷ 1020 нм, длина



волны излучения перестраивалась с шагом  $10 \text{ \AA}$ . Мощность излучения Ti-сапфирового лазера ( $\sim 100 \text{ мВт}$ ) контролировалась  $\text{Ag}^+$  лазером накачки.

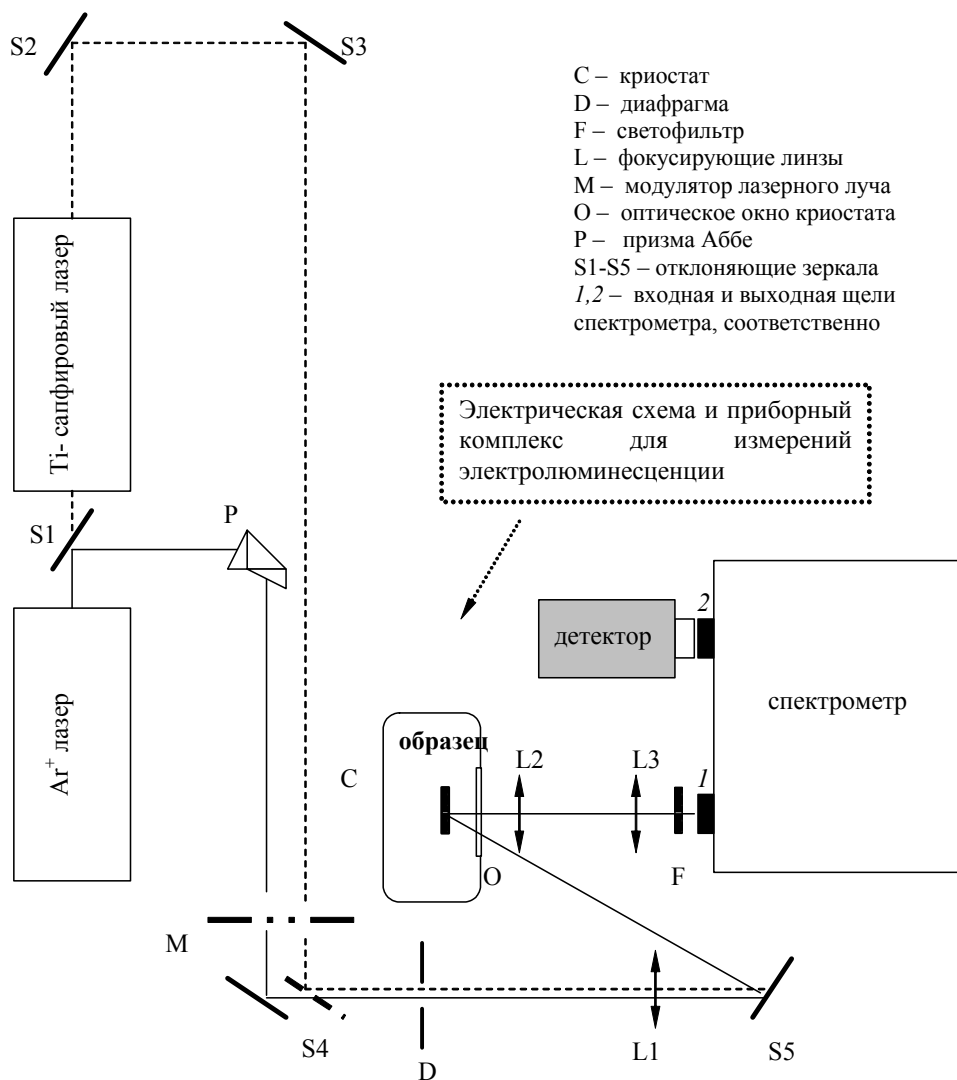


Рис. 2.8. Принципиальная схема измерений фото- и электролюминесценции, а также спектроскопии возбуждения ФЛ (ход луча показан пунктирными линиями) в установке с дифракционным спектрометром.

Методически эксперимент проводился следующим образом: для анализа штарковской структуры расщепления мультиплетов  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  выделенного центра иона  $\text{Er}^{3+}$  сканирование длины волны возбуждающего излучения осуществлялось в диапазонах  $740 \div 860 \text{ нм}$  и  $950 \div 1020 \text{ нм}$ . При этом фотолуминесценция наблюдалась на длине волны одного из переходов между уровнями расщепления мультиплетов  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  (для основных переходов  $\lambda_{\text{emiss}} \sim 1.54 \text{ мкм}$ ). Возможна также обратная процедура, позволяющая проанализировать структуру уровней расщепления самих мультиплетов  $^4I_{13/2}$  и  $^4I_{15/2}$ . Это – исследование собственно спектров ФЛ при резонансном возбуждении

одного из уровней мультиплетов  $^4I_{9/2}$ , или  $^4I_{11/2}$  на длине волны, соответствующей максимуму в спектрах возбуждения. Как правило, последняя методика называется “спектроскопией ФЛ с селективным возбуждением”.

Кинетические измерения фото- и электролюминесценции проводились с фотоприемниками InGaAs (использовался обратно смещенный диод, охлаждаемый элементом Пельтье до температуры  $-40^{\circ}\text{C}$ ; постоянная времени детектора – 20 мкс) и Ge (охлаждаемый North-Coast детектор модели EO-817S, постоянная времени  $\leq 50$  мкс,  $D^* \geq 1 \cdot 10^{13}$  см $\cdot$ Гц $^{1/2} \cdot$ Вт $^{-1}$  при 77 К). Для регистрации сигнала и его последующей обработки использовался осциллограф Tektronix TDS-320. Лазерный луч в режиме измерений ФЛ модулировался акусто-оптическим модулятором с постоянной времени нарастания импульса  $\sim 25$  нс.

Оптическая схема наблюдения ЭЛ принципиально не отличалась от описанных выше схем наблюдения ФЛ. Практически исследования ЭЛ проводились на тех же установках с привлечением дифракционного спектрометра и фурье-спектрометров высокого разрешения. Излучение собиралось со стороны торца, либо с поверхности исследуемого образца через окно кольцевого металлического контакта. Особенностью этих измерений является условие измерений в импульсном, либо постоянном режимах, где выбор первого необходим для уменьшения разогрева образцов при работе с большими токами накачки. В этом случае, исследования проводились на установке с дифракционным спектрометром. Сигнал ЭЛ возбуждался прямоугольными импульсами тока (или напряжения) длительностью  $0.18 \div 25$  мс различной скважности, фронт нарастания импульса  $\sim 0.1$  мкс. Частота повторения импульсов варьировалась в диапазоне от 20 до 200 Гц. Для наблюдения импульсных сигналов электролюминесценции использовался “быстрый” InGaAs диод с полосой чувствительности в диапазоне  $\lambda = 1.0 \div 1.6$  мкм. Вследствие наличия “собственной” частотной модуляции сигнала, заложенной в основе принципа работы фурье-спектрометра, измерения ЭЛ с высоким разрешением в установках с фурье-спектрометрами проводились в режиме постоянного тока (напряжения), сигнал детектировался германиевыми приемниками.

Для измерений мощности излучения в диапазоне  $1.54 \pm 0.01$  мкм, используемой при оценке внешней и внутренней квантовых эффективностей ФЛ, использовался прибор NOVA OPHIR с приемником PD300-IR (минимальная детектируемая мощность  $\sim 1$  нВт).

Все рассмотренные измерения ФЛ и ЭЛ проводились в температурном интервале 4.2 - 77 - 300 К в оптических криостатах проточного, либо заливного типов (криостаты Janis Research Company Inc. и OXFORD CF 1204).

## 2.5 Методы структурного анализа и анализа элементного состава

Структурные свойства и элементный состав полученных материалов *c*-Si:Er и *por*-Si:Er (см. пп.2.1-2.3) анализировались методами:

– спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (ОРР). Измерения проводились на ускорителе Ван-де-Граафа модели AN700 (High Voltage Engineering) с плазменным ионным источником. Энергия зондирующего пучка ионов  ${}^4\text{He}$  выбиралась в диапазоне 400 ÷ 600 кэВ. По оценкам, концентрационный предел чувствительности экспериментальной установки для примеси Er составлял  $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для исследований кристаллической структуры материалов и местоположения атомов Er в кристаллической решетке проводилась серия измерений в режимах каналирования с угловым сканированием зондирующего пучка в выделенных направлениях кристаллографических осей и плоскостей решетки;

– масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). Исследования проводились на спектрометре CAMECA IMS-3f, образцы облучались пучками первичных ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , с энергиями 8 кэВ и 14.5 кэВ. Последние использовались преимущественно для детектирования примеси кислорода. Чувствительность метода для большинства элементов составляет  $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$  ат. %;

– методом металлографического анализа (или методом оптической микроскопии дефектов). Исследования проводились на оптическом микроскопе (МИИ-4) после обработки образцов (*c*-Si:Er) в селективном травителе Шиммеля, либо Секко;

– рентгеновской дифракции. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре “DRON-4” с монохроматором Ge(400), где в качестве тестирующего излучения использовалась  $\alpha_1$  компонента дублета  $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$  с длиной волны 1.54059 Å. Дифрагированное на образце рентгеновское излучение регистрировалось с помощью кристалла-сцинтиллятора *NaI(Tl)* и фотоумножителя.

В ряде случаев для исследования кристалличности поверхностных слоев в структурах *c*-Si:Er (см. п.2.2) использовался метод дифракции медленных электронов, измерения проводились на электронографе ЭМР-102. Рельеф поверхности слоев *c*-Si:Er изучался методом реплик на электронном микроскопе в сканирующем режиме.

### ГЛАВА 3. ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНА $\text{Er}^{3+}$ В СТРУКТУРАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

В данной главе представлены результаты исследований люминесцентных свойств слоев  $\text{c-Si:Er}$ , полученных методами ионной имплантации и сублимационной МЛЭ, где основное внимание уделяется изучению спектров фото- и электролюминесценции и выделению в них отдельных серий линий, связанных с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , анализу структуры и симметрии наблюдаемых центров, исследованию влияния солегирующих примесей на интенсивность сигнала ФЛ и условия формирования центров. Рассмотрены также проблемы температурного гашения люминесценции эрбиевой примеси, приводится оценка квантовой эффективности ФЛ полученных структур.

#### 3.1. Спектры фото- и электролюминесценции оптически активных центров иона $\text{Er}^{3+}$ в ионно-имплантированных слоях $\text{c-Si:Er}$

Методом Фурье спектроскопии высокого разрешения, в спектрах ФЛ ионно-имплантированных слоев  $\text{Si:Er}$  можно выделить свыше ста линий в диапазоне длин волн 1.53 - 1.54 мкм, связанных с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ . Большинство из этих линий лишь незначительно отличаются друг от друга по своему энергетическому положению (единицы и десятые доли  $\text{см}^{-1}$ ), однако, по характерному температурному поведению, по зависимостям интенсивности сигнала ФЛ от мощности возбуждения и кинетическим особенностям ФЛ могут быть отнесены к различным люминесцентным сериям и, соответственно, оптически активным центрам иона  $\text{Er}^{3+}$ . Детальная картина серий линий ФЛ, наблюдаемых в имплантированных материалах CZ-Si и FZ-Si приведена в таблице 3.1. Очевидно, что многообразие наблюдаемых центров иона  $\text{Er}^{3+}$  обусловлено, прежде всего, сложностью примесного и структурного состава ионно-имплантированных слоев и непосредственно зависит от условий их подготовки, т.е. уровня легирования, энергий и условий имплантации, солегирования другими примесями, а также условий послеимплантационного отжига и др. В данной работе будут рассмотрены лишь некоторые, наиболее люминесцентно эффективные центры иона  $\text{Er}^{3+}$ , идентифицированные в ионно-имплантированных слоях  $\text{c-Si:Er}$ , и показаны условия их формирования. В частности, рассматриваются: центр кубической симметрии (Er-C), кислород-содержащие центры иона  $\text{Er}^{3+}$  аксиальной симметрии (Er-O1, Er-O2), низкосимметричные комплексы Er с дефектами структуры (ED, ED1, ED2), а также центр иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии.

Таблица 3.1. Серии линий фотолуминесценции, наблюдаемые в имплантированных эрбием образцах кремния FZ- и CZ-типов. В таблице, жирным шрифтом выделены линии центров, доминирующих в спектрах ФЛ исследованных образцов, наклонным шрифтом – составляющие спектров слабой интенсивности. Точность определения энергетического положения спектральных линий –  $0.2 \text{ см}^{-1}$  [A2].

FZ 320 keV 900 °C	CZ 320 keV 900 °C	CZ 2 MeV 900 °C	CZ 2 MeV 600+900 °C	Notation	FZ 320 keV 900 °C	CZ 320 keV 900 °C	CZ 2 MeV 900 °C	CZ 2 MeV 600+900 °C	Notation
			6570.9				6448.3	6448.3	
			6566.7			6447.0	6447.0	6447.0	
			6543.7				6446.5	6446.5	
	6542.4				6445.3		6445.3		
	6540.2		6540.2				6444.5		
			6536.1				6443.4		
			6534.6			6441.3	6441.3	6441.3	
6523.6						<b>6438.2</b>		6438.2	O2
6515.8	6515.8		6515.8			<b>6437.3</b>		6437.3	O1
6514.4	6514.4	6514.4					6436.5	6436.5	
			6514.0				6433.5	6433.5	
6511.6						6431.5	6431.5		
	6511.0	6511.0	6511.0					6430.7	
	<b>6508.6</b> <sup>a</sup>	<i>6508.6</i> <sup>a</sup>	<i>6508.6</i> <sup>a</sup>	O2	6429.7				
6508.1					6427.5				
	<b>6507.5</b> <sup>b</sup>	<i>6507.5</i> <sup>b</sup>	<i>6507.5</i> <sup>b</sup>	O1	<b>6426.0</b>	<i>6426.0</i>	<b>6426.0</b>	6426.0	C
6507.1					6421	6421		6421.9	
6506.4	6506.4					<i>6417.6</i>	6417.6	6417.6	
6505.8							6415		
6505.5	<i>6505.5</i>	<i>6505.5</i>	<i>6505.5</i>			<i>6413.5</i>		6413.5	
								6402.3	
<b>6504.8</b>	<i>6504.8</i>	<b>6504.8</b>	6504.8	C			6397.8		
6504.3	6504.3	<b>6504.3</b>	<b>6504.3</b>		6394				
6504.1	6504.1	<b>6504.1</b>	<b>6504.1</b>						
					6384	<b>6386</b>		6386	O2
6503.4	6503.4	<b>6503.4</b>				<b>6384.3</b>		6384.3	O1
6502.8	6502.8					6379.6			
6502.5	<i>6502.5</i>	<i>6502.5</i>							
6500.8	6500.8	6500.8	6500.8				6378.5	6378.5	
6500.6	6500.6	6500.6	6500.6				6375.5	6375.5	
6500.25	6500.25	6500.25					6372		
6498.5	<b>6498.5</b>	<b>6498.5</b>	<i>6498.5</i>	ED1	6365		6368.5	6368.5	
6498.3	6498.3	6498.3	<i>6498.3</i>						
<b>6498.0</b>	6498.0	6498.0	<i>6498.0</i>		6350		6358.5	6358.5	
6497.5	6497.5	6497.5	<i>6497.5</i>		<b>6348</b>	<i>6348</i>	<b>6348</b>	6348	C
6496.2		<i>6496.2</i>	<i>6496.2</i>		6343	6343		6343	
	6495.3	6495.3	<i>6495.3</i>				6321	6321	
			6492.3				<b>6314.5</b>		O1,O2
							6312	6312	
6490					6300	<b>6300</b>		6300	
6488.6		<i>6488.6</i>					6304		
	<b>6472.8</b> <sup>c</sup>	<i>6472.8</i> <sup>c</sup>	<i>6472.8</i> <sup>c</sup>	O1	6284		6286	6286	
6471.3	6471.3				<b>6256</b>	<i>6256</i>	<b>6256</b>	6256	C
	<b>6471</b> <sup>d</sup>	<i>6471</i> <sup>d</sup>	<i>6471</i> <sup>d</sup>	O2			6237		
	6468.7					<b>6229</b>		6229	O1,O2
6468.3			6468.3				6218		
	6467.8	<i>6467.8</i>						6169	
	<i>6466.7</i>	<i>6466.7</i>	<i>6466.7</i>			<b>6173</b>		6173	O1,O2
			<b>6464.4</b>			6155		6155	
							6100	6100	
							<b>6087</b>	<b>6087</b>	C

<sup>a</sup>The line consists of 6509.2, 6509.0, 6508.7, and 6508.5.

<sup>b</sup>The line consists of 6507.8 and 6507.45.

<sup>c</sup>The line consists of 6472.8 and 6472.6.

<sup>d</sup>The line consists of 6470.9 and 6471.2.

**Центр кубической симметрии.** Как показывают результаты исследований, наиболее хорошо воспроизводимой в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er является серия, представленная 5 линиями в спектре ФЛ:  $6504.8 \text{ см}^{-1}$  ( $C_1$ ),  $6426.0 \text{ см}^{-1}$  ( $C_2$ ),  $6348.0 \text{ см}^{-1}$  ( $C_3$ ),  $6256.0 \text{ см}^{-1}$  ( $C_4$ ) и  $6087.0 \text{ см}^{-1}$  ( $C_5$ ), которые можно приписать оптически активному центру иона  $\text{Er}^{3+}$ , так называемому центру Er-C [A1,A2], впервые обнаруженному в работе [10]. На рис. 3.1 серия Er-C показана на примере образца CZ-Si, имплантированного ионами Er с энергией 2 МэВ и дозой  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

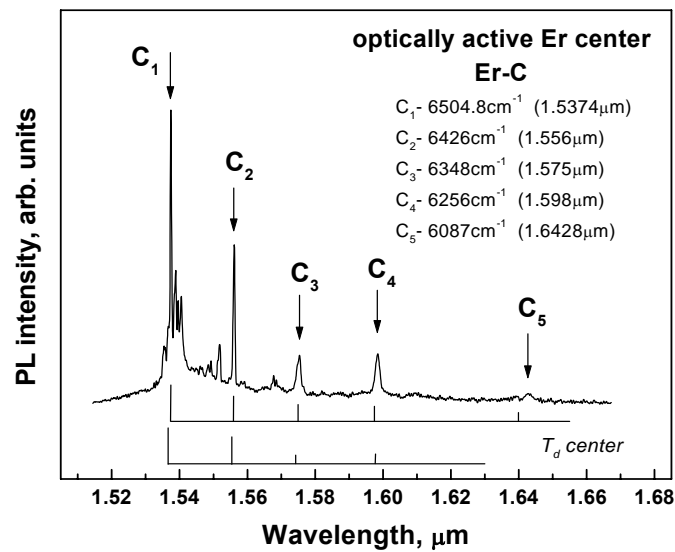


Рис. 3.1. Серия линий ФЛ центра Er-C, наблюдаемого в образце CZ-Si, имплантированном ионами Er с энергией 2 МэВ и дозой  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , образец отжигался при  $T=900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (температура измерений - 4.2 К). Для сравнения в нижней части рисунка схематически приведены положения линий в спектрах ФЛ, наблюдаемых авторами [10,38] (размеры штрихов на рисунке отражают соотношение интенсивностей линий спектров).

Как видно из рисунка, наблюдаемое в наших экспериментах положение серии линий ФЛ хорошо согласуется с результатами работ [10,38], где высказывались разные гипотезы о структуре и симметрии оптически активного центра, ответственного за наблюдаемую серию. В частности, данная серия приписывалась либо центрам иона  $\text{Er}^{3+}$  тетраэдрической симметрии с положением внедрения/замещения в решетке кремния [10], либо рассматривалась как октаэдрически координированный комплекс иона  $\text{Er}^{3+}$  с кислородом [12,37,38] (см. Гл.1, п.1.3). Проведенные нами детальные исследования позволили сделать вывод о принадлежности этой серии изолированному центру иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии с положением внедрения в решетку кремния [A1,A2].

На рис. 3.2 показаны спектры ФЛ слоев c-Si:Er, имплантированных разными дозами эрбия. Видно, что серия линий Er-C наблюдается во всех исследованных образцах,

приблизительно сохраняется соотношение интенсивностей линий в серии. В частности, для спектра Er-C характерно увеличение интенсивности сигнала ФЛ четвертой линии в серии по отношению к третьей (см. также рис. 3.1).

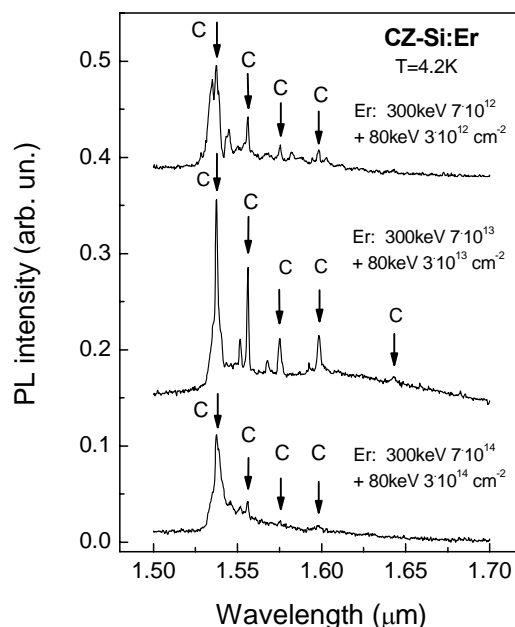


Рис. 3.2. Низкотемпературные спектры ФЛ образцов CZ-Si, имплантированных ионами Er с энергиями 300 и 80 кэВ, дозы имплантации –  $7 \cdot 10^{12} \div 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Стрелками на рисунке указано положение линий ФЛ серии Er-C.

Как видно из рисунка 3.2, интенсивность сигнала ФЛ центра Er-C зависит от уровня легирования примесью эрбия. Обсуждаемая серия Er-C является наиболее интенсивной и преобладает на фоне других более широких полос ФЛ в спектре образца, имплантированного с дозами  $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует концентрации Er  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичные зависимости были получены, в том числе, и в образцах FZ, имплантированных и отожженных при тех же условиях. Как видно из приведенных данных, максимальный сигнал ФЛ центра Er-C в этих образцах достигается при уровнях легирования примесью Er на порядок превышающих содержание кислорода в структурах (содержание O в подложках CZ-Si –  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , см. п.2.1). Все это указывает на то, что примесь кислорода, очевидно, не является непосредственно ответственной за возникновение рассматриваемого оптически активного центра. Этот вывод подтверждается в том числе и серией исследований, проведенных для образцов, полученных на подложках FZ-Si с содержанием O  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Спектр ФЛ образца FZ-Si:Er приведен на рис. 3.3. Действительно, как видно из рисунка, в образцах FZ-Si:Er также преобладает характерная серия линий ФЛ, идентифицируемая как центр Er-C.

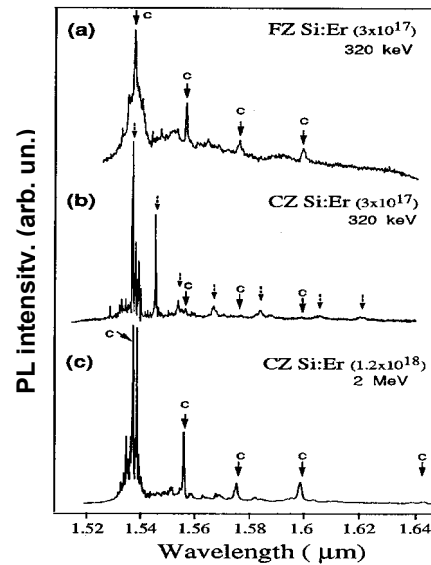


Рис. 3.3. Низкотемпературные ( $T=4.2$  К) спектры ФЛ образцов FZ-Si (a) и CZ-Si (b), имплантированных ионами Er с энергией 320 кэВ, доза имплантации –  $1.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Нижний спектр (c) получен в образце CZ-Si, имплантированном ионами эрбия с энергией 2 МэВ, доза имплантации –  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Все образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Стрелками на рисунке показано положение линий ФЛ основных оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  (буквами “C” отмечены, соответственно, пять линий серии Er-C) [A2].

Следуя приведенному в п.1.2 анализу, наличие 5 линий в спектре низкотемпературной ФЛ указывает на положение иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллическом поле кубической симметрии, где мультиплет  $^4I_{15/2}$  расщепляется, соответственно, на 5 подуровней –  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и  $3\text{H}_8$ . Энергетическая структура этого расщепления может быть рассчитана методом эквивалентных операторов (см. п.1.2). В данном случае мы воспользовались подходом, предложенным авторами [6], используя запись гамильтониана кристаллического поля в параметрах  $W$  и  $x$  (см. п.1.2, формулы 1.3, 1.6). Здесь значение параметра  $x$  определяется соотношением вкладов кристаллического поля 4-го и 6-го порядков ( $-1 \leq x \leq 1$ ) и определяет последовательность и относительные расстояния между расщепленными уровнями мультиплетта. Положительные значения параметра  $x$  соответствуют положению внедрения, отрицательные – положению замещения редкоземельного иона (см. рис. 1.3).

Проведенный анализ экспериментальных данных в рамках рассмотренной выше теории показал, что лучшее соответствие спектра расщепления уровней мультиплетта  $^4I_{15/2}$  в серии Er-C теоретически рассчитанному имеет место для значений параметров  $x=0.35$ ,  $W=0.8864 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае разница между экспериментально полученными и рассчитанными значениями положений уровней мультиплетта составляет менее  $5 \text{ см}^{-1}$ . Все это позволяет сделать вывод о том, что рассмотренная нами серия линий ФЛ Er-C



принадлежит изолированному центру иона  $Er^{3+}$  в положении внедрения в решетке c-Si. Дополнительные свидетельства в пользу рассмотренной структуры центра будут получены из анализа структуры расщепления мультиплета  $^4I_{13/2}$  (см. п.3.4 ниже).

**Кислородсодержащие центры иона  $Er^{3+}$ .** В ионно-имплантированных слоях c-Si:Er с содержанием примеси O, значительно превышающим концентрацию введенных атомов Er, можно выделить новые серии линий ФЛ:  $6507.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $6472.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $6437.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $6384.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $6314.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $6229.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $6173.0\text{ cm}^{-1}$  (серия Er-O1) и  $6508.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $6471\text{ cm}^{-1}$ ,  $6438.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $6386.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $6314.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $6229.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $6173.0\text{ cm}^{-1}$  (серия Er-O2). Указанные серии в дальнейшем мы будем отождествлять, соответственно, с кислород-содержащими центрами Er-O1 и Er-O2, строение которых рассматривается ниже. Типичные спектры ФЛ кислород-содержащих центров Er-O1 и Er-O2, полученных в образце с содержанием примесей Er  $\sim 5 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  и O  $\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  приведены на рис. 3.4.

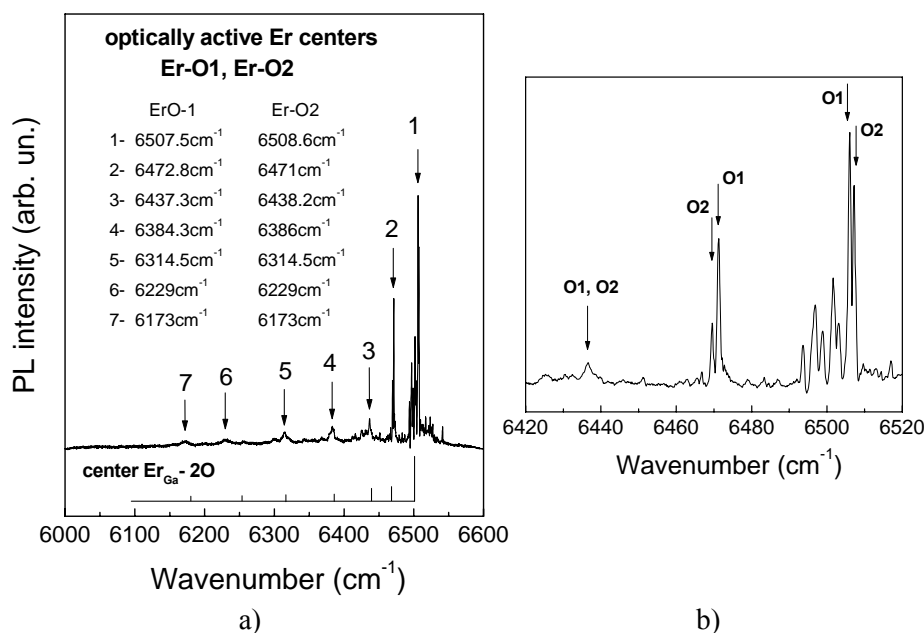


Рис. 3.4. Спектр и энергетическое положение линий ФЛ центров Er-O1 и Er-O2 в образцах CZ-Si, имплантированных ионами Er с энергией 320 кэВ и дозой  $1.9 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$  (a). На рисунке (b) приведен растянутый по оси абсцисс участок спектра, позволяющий выделить положение линий этих двух центров (линии O1 и O2), энергетически близко расположенных друг к другу. В нижней части рисунка (a) схематически показан спектр кислородсодержащего центра иона эрбия в GaAs – центра  $Er_{Ga}-2O$  [132].

Как показали результаты исследований образцов, полученных при разных условиях имплантации, серии линий ФЛ центров Er-O1 и Er-O2 не наблюдаются в имплантированном Er чистом материале FZ-Si. В материале этого типа преобладают либо серии линий центра Er-C, рассмотренного выше, либо относительно широкие полосы ФЛ,

соответствующие, предположительно, центрам иона  $\text{Er}^{3+}$  в аморфном окружении (см. рис. 3.5a). Условием формирования серий  $\text{Er-O1}$  и  $\text{Er-O2}$  в материале FZ-Si является дополнительное легирование кислородом в концентрационном соотношении  $[\text{O}]/[\text{Er}] \sim 10$  (см. рис. 3.5b). Все это указывает на связь рассматриваемых серий линий ФЛ с кислород-эрбиевыми комплексами.

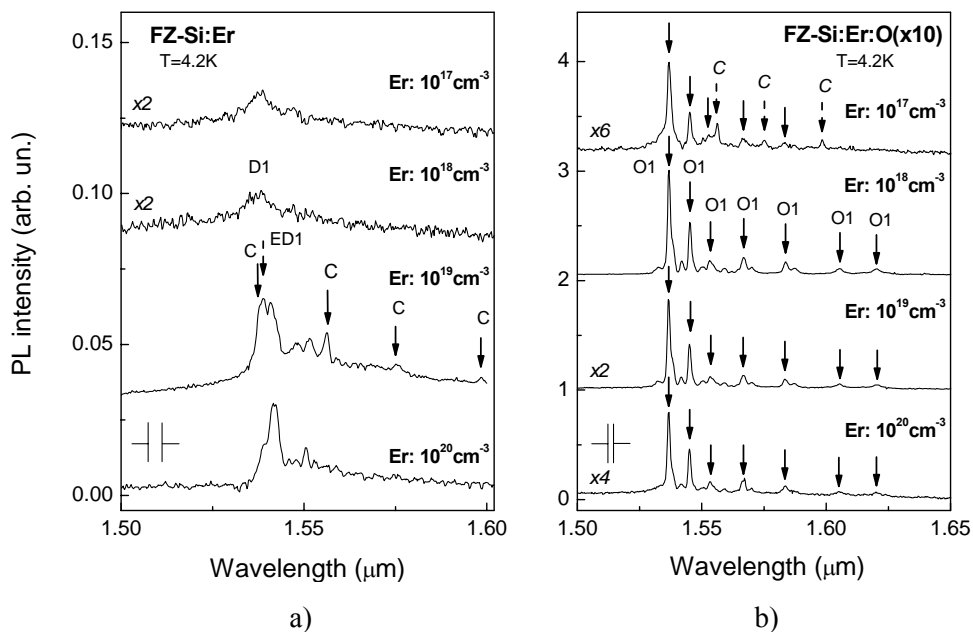


Рис. 3.5. Спектры ФЛ образцов FZ-Si, имплантированных ионами Er (a) и солегированных кислородом с дозами в 10 раз превышающими дозу Er (b). Имплантация проводилась при двух значениях энергий: 300 и 80 кэВ (имплантация Er) и 45 кэВ и 45 кэВ под углом  $66^\circ$  (имплантация O), что обеспечивало равномерное распределение примесей по толщине, значения концентрации Er в слое указаны вблизи соответствующих кривых на рисунке. Спектральные зависимости приведены для образцов, отожженных при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 15 с.

Формирование оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , ответственных за серии линий ФЛ  $\text{Er-O1}$  и  $\text{Er-O2}$ , в значительной степени зависит от условий посемплантационного отжига слоев c-Si:Er. Действительно, как показано на рис. 3.6, при повышенном содержании кислорода,  $[\text{O}]/[\text{Er}] \sim 10$  (рис. 3.6a), серии линий  $\text{Er-O1}$  и  $\text{Er-O2}$  наблюдаются лишь при кратковременном отжиге. В то же время, более длительный отжиг ведет к появлению серий линий центра Er-C, а также нового центра ED1, который будет рассмотрен ниже. Как видно из рис. 3.6b, при длительных временах отжига серии линий ФЛ  $\text{Er-O1}$  и  $\text{Er-O2}$  доминируют в образцах, отожженных при относительно низких температурах. Отжиг при высоких температурах, напротив, ведет к формированию центров, ответственных за линии серии Er-C. Следовательно, продолжительные

высокотемпературные отжиги ведут к распаду центров, ответственных за серии Er-O1 и Er-O2 и появлению более стабильных конфигураций, связанных, по-видимому, с безкислородными центрами Er-C и центрами ионами  $Er^{3+}$  в преципитатных включениях  $SiO_2$  типа. Причиной этого может являться диффузия кислорода при повышенных температурах, приводящая к выделению преципитатов фазы  $SiO_2$ . Таким образом, оптимальными условиями формирования эрбиевых центров, ответственных за серии линий Er-O1 и Er-O2 являются температуры 800 - 900°C при длительности отжига от 15 с (при высоких температурах) до 30 мин (при низких температурах отжига).

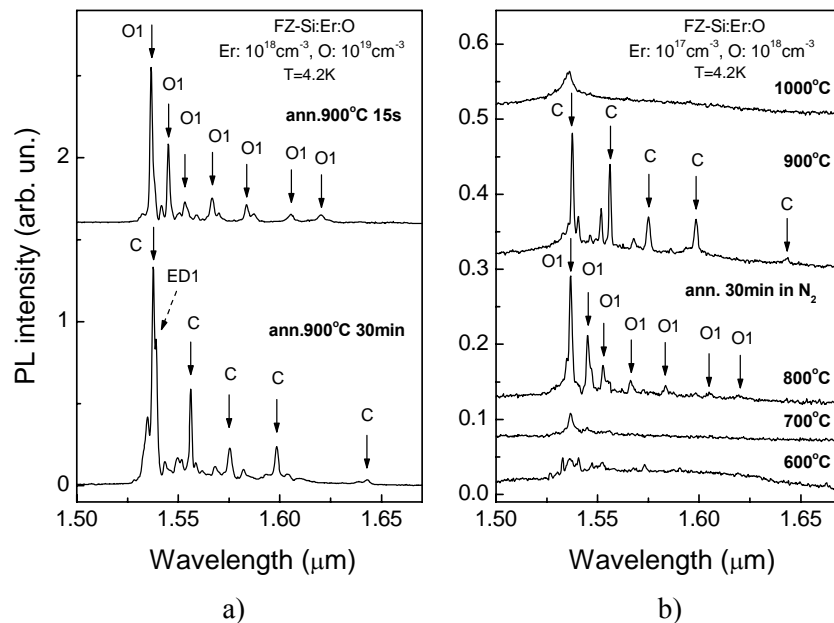


Рис. 3.6. Спектры ФЛ образцов FZ-Si, имплантированных ионами Er и O в соотношении  $[O]/[Er] \sim 10$  при различной длительности (a) и температурах (b) отжига (указаны вблизи соответствующих кривых). Линии центров Er-O1 и Er-C отмечены на рисунке стрелками с обозначением O1 и C, соответственно.

Хотя по данным ФЛ довольно сложно делать выводы о точной микроскопической структуре центров в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er с большим содержанием примеси O, наблюдаемое расщепление на более чем 5 линий в спектре ФЛ достаточно хорошо может быть описано влиянием кристаллического поля аксиальной симметрии (см. п.1.2). В этом случае теория предсказывает появление 8 линий в спектре ФЛ. Наблюдение в наших условиях 7 линий в спектрах Er-O1 и Er-O2, очевидно, может быть объяснено слабой интенсивностью последней линии в серии (см. рис. 3.4a). Интересно, что похожий по структуре спектр из 7-ми линий ФЛ наблюдался в слоях GaAs, выращенных методом газофазной эпитаксии с солегированием кислородом [132,133] (см. также рис. 3.4a). Авторы [132,133] делали вывод об аксиальной, а именно  $C_{2v}$ , симметрии данного центра и

вовлеченности в структуру наблюдаемого центра иона  $\text{Er}^{3+}$  двух атомов кислорода. Более поздние теоретические работы, в которых проводился анализ структуры и симметрии кислород-эрбиевых комплексов в кремнии, показывают, что наличие 6 атомов кислорода в окружении редкоземельного иона должно приводить к понижению симметрии центра. Наиболее энергетически выгодными для иона эрбия в кислородном окружении оказываются центры симметрии  $C_{4v}$ ,  $C_{2v}$  и  $C_2$  [134,135].

**Низкосимметричные центры.** Кроме рассмотренных выше изолированных и кислород-содержащих центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в спектрах ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er присутствует широкий спектр низкосимметричных центров (см. Табл. 1), условия формирования которых непосредственно зависят от условий имплантации. Вклад этих центров в люминесцентный отклик ионно-имплантированных слоев возрастает с увеличением дозы имплантации как редкоземельной, так и солегирующих примесей, и зависит, в том числе, от энергии имплантации. Большинство из этих центров являются комплексами иона  $\text{Er}^{3+}$  с имплантационно-вводимыми дефектами решетки и не устойчивы в процессах отжига (см. также п.3.2). В спектрах ФЛ можно выделить следующие серии центров:

Центр ED1 – в спектрах ФЛ этот центр представлен четырьмя близко расположенными линиями  $6498.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $6498.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $6498.0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6497.5 \text{ см}^{-1}$ , соотношение интенсивностей которых варьируется в разных образцах. Интенсивность линий ФЛ этого центра возрастает с увеличением дозы имплантации Er и, в том числе, при введении солегирующих примесей. Как показано на рис. 3.7а, центр ED1 преобладает в образцах, имплантированных с высокими дозами кислорода, и остается стабильным после отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (см. также рис. 3.6а). В серии исследований образцов, солегированных азотом с дозами от  $2 \cdot 10^{11}$  до  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , было показано, что интенсивность ФЛ этого центра возрастает с увеличением дозы имплантации солегирующей примеси, при этом происходит перераспределение интенсивностей сигнала ФЛ линий основного центра (Er-O1) и центра ED1 [A2]. Такое перераспределение интенсивностей объясняется увеличением вклада в общее содержание оптически активных центров комплексов иона Er со структурными дефектами. Структура центра, очевидно, представляет собой комплекс иона  $\text{Er}^{3+}$  с имплантационно-вводимыми дефектами решетки, как, например, вакансии кремния или вакансионно-примесные комплексы, либо с более сложными дефектными комплексами, формируемыми в процессе отжига.

ED-2 – центр, представленный в спектре ФЛ линией 6464.4 см<sup>-1</sup>. Центр этого типа формируется в образцах c-Si:Er при двухстадийном отжиге 600°C 30 мин + 900°C 15 с (рис. 3.7с) и не устойчив при длительных отжигах при температуре 900°C. Как видно из рис. 3.7с, интенсивность сигнала ФЛ этого центра возрастает с увеличением дозы кислорода, что сопровождается одновременным уменьшением сигнала ФЛ основного центра (Er-C). Очевидно, центр может быть описан как центр иона Er<sup>3+</sup> с радиационными точечными дефектами в кремнии, отжигаемыми при температуре 900°C.

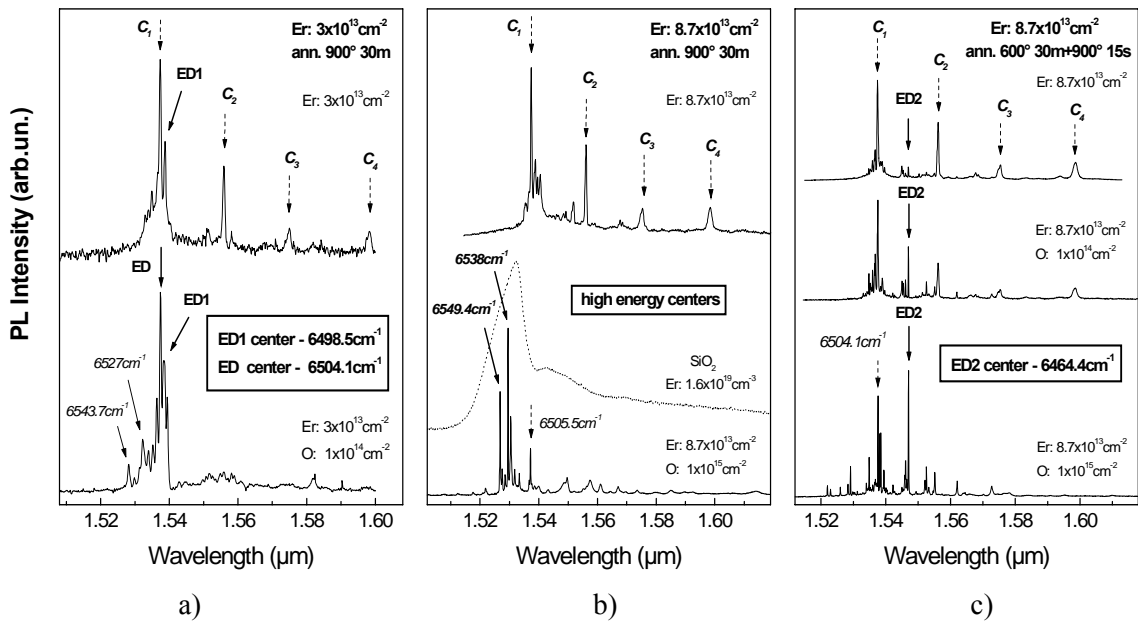


Рис. 3.7. Серии линий низкосимметричных центров иона Er<sup>3+</sup> в спектрах ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er:

- центры ED и ED1 в спектрах ФЛ слоев, имплантированных ионами Er с дозой  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (энергия имплантации 2 МэВ, отжиг 900°C, 30 мин). Нижний спектр на рисунке соответствует образцу, дополнительно имплантированному кислородом с дозой, на порядок превышающей дозу Er.
- центры 6538 см<sup>-1</sup> и 6549.4 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые в спектрах ФЛ образцов, имплантированных Er с дозой  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (энергия имплантации 2 МэВ, отжиг 900°C, 30 мин). Центры наблюдаются в образцах дополнительно имплантированных O с дозами, на порядок превышающими дозу Er (нижний спектр на рисунке), положение линий ФЛ энергетически смещено в диапазон длин волн, характерный для спектров иона Er<sup>3+</sup> в оксиде кремния и стеклах. Для сравнения на рисунке пунктиром приведено положение линии ФЛ, наблюдаемой в образцах кварцевого стекла, легированного Er.
- центр ED2 в слоях c-Si, имплантированных ионами Er с дозой  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (энергия имплантации 2 МэВ). Центр наблюдается в образцах, подвергшихся двухстадийному отжигу при температурах 600 и 900°C в течение 30 мин и 15 с, соответственно.

ED – центр представлен в спектрах ФЛ линиями  $6504.1 \text{ см}^{-1}$  и  $6503.4 \text{ см}^{-1}$  и также, как и рассмотренный выше, центр ED1 формируется в образцах при повышенных дозах имплантации Er и O (см. рис. 3.7a), и является стабильным при отжигах при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Линия ФЛ этого центра перекрывается с основным максимумом центра Er-C и в большинстве случаев может быть выделена только в спектрах высокого разрешения.

$6528 \text{ см}^{-1}$ ,  $6538 \text{ см}^{-1}$ ,  $6549.4 \text{ см}^{-1}$  и выше – центры этого типа наблюдаются в образцах, имплантированных с высокими дозами Er и кислорода (рис. 3.7b) и, как будет показано ниже, могут формироваться в эпитаксиальных слоях c-Si:Er с высоким содержанием кислорода (см. п.3.2). По положению, линии ФЛ этих центров сильно смещены в высокоэнергетическую область спектра и коррелируют с положением линии эрбиевой люминесценции в оксиде кремния (спектр приведен пунктиром на рис. 3.7b). В данном случае можно предположить, что центр формируется в неких оксидных включениях в кремнии, причем, учитывая тонкую структуру линий ФЛ наблюдаемых центров, последние имеют, скорее всего, кристаллическую структуру.

*Центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии.* Наибольший интерес с точки зрения достижения эффективной люминесценции при комнатной температуре, в частности ЭЛ, представляют так называемые центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии [A7,A14,A19,A23]. Типичные спектры низкотемпературной ФЛ этих центров, наблюдаемые в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er, пленках  $\text{SiO}_2$  и кварцевом стекле, приведены на рис. 3.8. В образцах c-Si:Er спектр центра представляет собой неоднородно уширенную линию с максимумом на длине волны  $1.539 \text{ мкм}$  ( $6497 \text{ см}^{-1}$ ) и характерным плечом в диапазоне  $1.545 \text{ мкм}$  ( $6470 \text{ см}^{-1}$ ), ширина основного максимума  $\sim 5 \text{ нм}$  ( $20 \text{ см}^{-1}$ ). Отметим, что данный спектр несколько отличается от спектров ФЛ, наблюдаемых в легированном эрбием слое термического окисла и кварцевом стекле. В частности, для линии ФЛ преципитатного центра в ионно-имплантированном слое c-Si:Er характерны меньшая ширина полосы и ее сдвиг в низкоэнергетическую область спектра. Указанные отличия, по-видимому, связаны с различием как локальных свойств окружения иона  $\text{Er}^{3+}$ , так и с разными значениями диэлектрических проницаемостей рассматриваемых твердотельных матриц (см. п.1.3). Проведенные исследования показали, что необходимыми условиями появления линий ФЛ преципитатного центра в ионно-имплантированных слоях c-Si помимо относительно высокого содержания примеси кислорода являются также достаточно высокие температуры и длительности отжига. Из данных, представленных на рис. 3.9 видно, что в

образцах CZ-Si, имплантированных ионами Er и солегированных примесью O с дозами, в 10 раз превышающими дозы Er, линия ФЛ преципитатного центра формируется после отжига при температуре 1000°C в течение 30 мин. Эти экспериментальные факты хорошо согласуются с предположением о нахождении оптически активного иона  $Er^{3+}$  в преципитате  $SiO_2$ , поскольку для формирования последнего в образцах c-Si требуется как достаточная концентрация избыточного кислорода, так и необходимые условия для диффузии данной примеси. В процессе такой диффузии ионы  $Er^{3+}$  могут выступать как геттеры кислорода и, следовательно, служить центрами формирования преципитатов. При этом, размер последних будет определяться концентрацией примеси O и условиями отжига. Заметим, что при повышенных температурах отжига формирование преципитатной  $SiO_2$  фазы наблюдалось и в нелегированном кремнии.

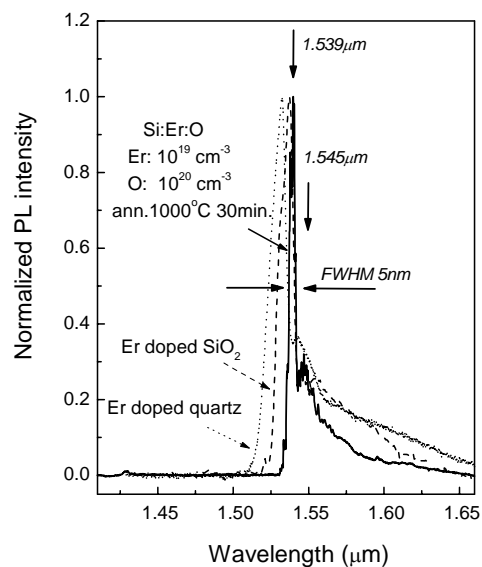


Рис. 3.8. Спектры ФЛ легированных эрбием структур: – слоя c-Si (образец Si:Er:O на рисунке), – пленки термического окисла на кремниевой подложке (образец  $SiO_2$ , концентрация Er в максимуме распределения  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , толщина пленки 0.5 мкм) и – образца кварцевого стекла (образец “Er doped quartz”, уровень легирования Er -  $1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Приведенные зависимости получены при  $T = 10 \text{ K}$ , длина волны возбуждения - 514.5 нм.

Как уже отмечалось, преципитатные центры могут вносить доминирующий вклад в сигнал фото- и электролюминесценции при комнатных температурах, при этом температурная стабильность люминесценции будет определяться размерами  $SiO_2$  преципитатов. В качестве иллюстрации на рис. 3.10 показаны измеренные при комнатной температуре спектры ЭЛ образцов, обладающих интенсивной ФЛ преципитатных эрбиевых центров (см. рис. 3.9b). Отметим, что различие интенсивностей и формы

спектров ЭЛ при прямом и обратном смещении может быть объяснено различием механизмов возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , а именно - при прямом смещении механизм возбуждения близок к механизму возбуждения ФЛ, в то время, как при обратном он связан с процессами ударной ионизации редкоземельной примеси (см. п. 1.3).

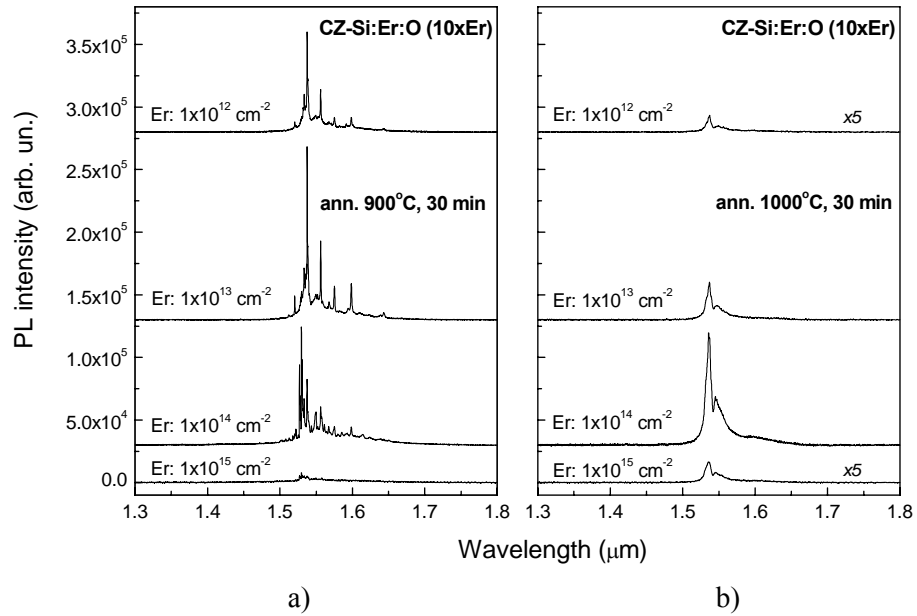


Рис. 3.9. Низкотемпературные спектры ФЛ образцов CZ-Si, имплантированных ионами Er и O в соотношении  $[\text{O}]/[\text{Er}] = 10$ . Образцы отжигались при температурах 900°C (a) и 1000°C (b) в течение 30 мин. Дозы имплантации примеси Er указаны на рисунке, энергия имплантации 300 кэВ [A14].

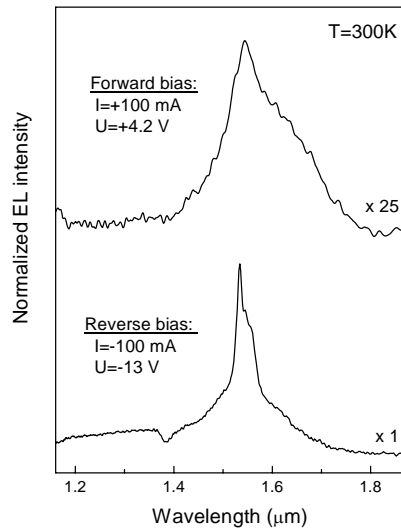


Рис. 3.10. Спектры ЭЛ диодной структуры c-Si:Er, полученные при  $T = 300 \text{ K}$  в режимах прямого (верхний спектр) и обратного (нижний спектр) смещений  $p$ - $n$  перехода. Структура формировалась на основе образца c-CZ-Si, имплантированного Er и O с дозами  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  и  $[\text{O}]/[\text{Er}] \sim 10$ , образец отжигался при температуре 1000°C в течение 30 мин (см. также рис. 3.9).



**Время жизни ФЛ оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ .** Исследования кинетики ФЛ дают информацию о процессах возбуждения и де-возбуждения редкоземельного иона и, кроме того, эти исследования являются одним из критериев в анализе люминесцентных серий оптически активных центров, в частности, при определении принадлежности линий в серии одному и тому же оптически активному центру иона  $Er^{3+}$ .

На рис. 3.11 приведены кинетики низкотемпературной ФЛ, измеренные для линий ФЛ оптически активных центров разной природы – центров  $Er-C$  и  $ED1$  (a) и двух линий люминесцентной серии одного оптически активного центра  $Er-C$  (b). Видно, что для линий разных центров имеет место различие характерных времен жизни ФЛ (измерения проводились на одном образце). В то же время, сигналы линий ФЛ одной серии демонстрируют одинаковые кинетики, что свидетельствует об их принадлежности одному и тому же оптически активному центру иона  $Er^{3+}$ .

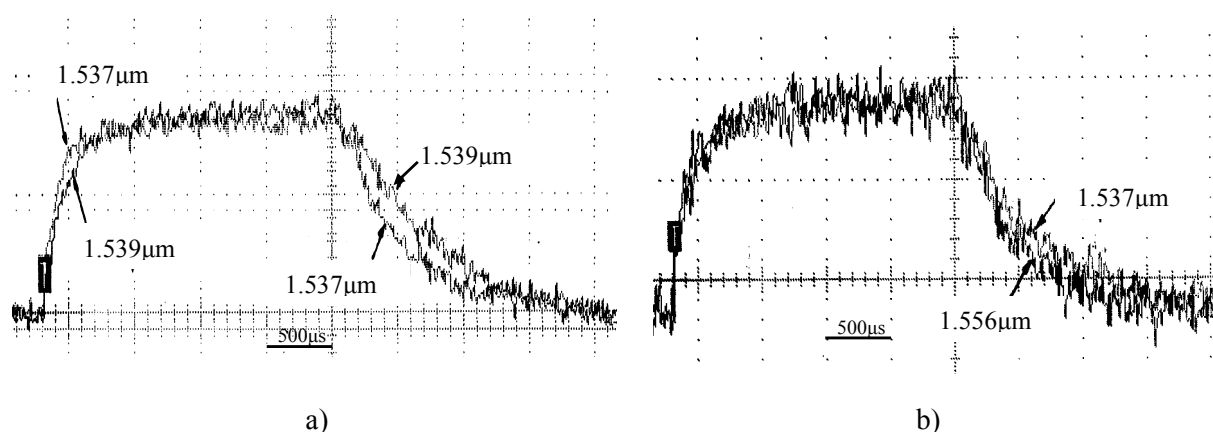


Рис. 3.11. Временные зависимости сигналов ФЛ, возбуждаемых прямоугольными импульсами света длительностью 2.2 мс, измеренные:

- a) для линий ФЛ двух оптически активных центров разной природы – линии основных переходов 1.537 и 1.539 мкм оптически активных центров  $Er-C$  и  $ED1$ , соответственно;
- b) для двух линий люминесцентной серии одного оптически активного центра, центра  $Er-C$ , – линии 1.537 и 1.556 мкм.

На рис. 3.12 приведены времена нарастания и спада сигнала, измеренные для линий ФЛ центров  $ED1$  и  $Er-C$  в зависимости от интенсивности возбуждения. Как видно из рисунка, при всех интенсивностях возбуждения и времена нарастания и времена спада сигнала ФЛ центра  $Er-C$  примерно в 1.5 раза короче аналогичных времен, полученных для центра  $ED1$ . Отметим, что в данном случае измерения проводились для центра кубической симметрии (центр  $Er-C$ ) и низкосимметричного центра ( $ED1$ ), т.е. понижение симметрии центра не приводит к значительному изменению времени излучательного

перехода иона  $\text{Er}^{3+}$ . Заметное укорочение времен нарастания сигнала ФЛ с ростом уровня возбуждения для обоих центров может быть хорошо объяснено ростом населенности их возбужденных состояний. Наблюдаемое различие зависимостей объясняется разными значениями сечения возбуждения редкоземельного центра. Определяемые по наклону зависимостей  $1/\tau_{\text{rise}} = f(L_0)$ , где  $\tau_{\text{rise}}$  – время нарастания сигнала ФЛ,  $L_0$  – плотность мощности возбуждения [64], значения сечений возбуждения для центров ED1 и Er-C составили  $3.7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  и  $2.8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , соответственно. Времена спада сигнала ФЛ этих центров слабо изменялись с увеличением интенсивности возбуждения, причем ход зависимостей носил одинаковый характер (рис. 3.12b). Последнее, очевидно, связано с одинаковым вкладом безизлучательных каналов рекомбинации, имеющих место в образце, в процессы релаксации редкоземельной примеси. Здесь, очевидно, следует говорить о безизлучательных процессах Оже-релаксации иона  $\text{Er}^{3+}$  на свободных носителях заряда (см. Гл.1, п.1.3).

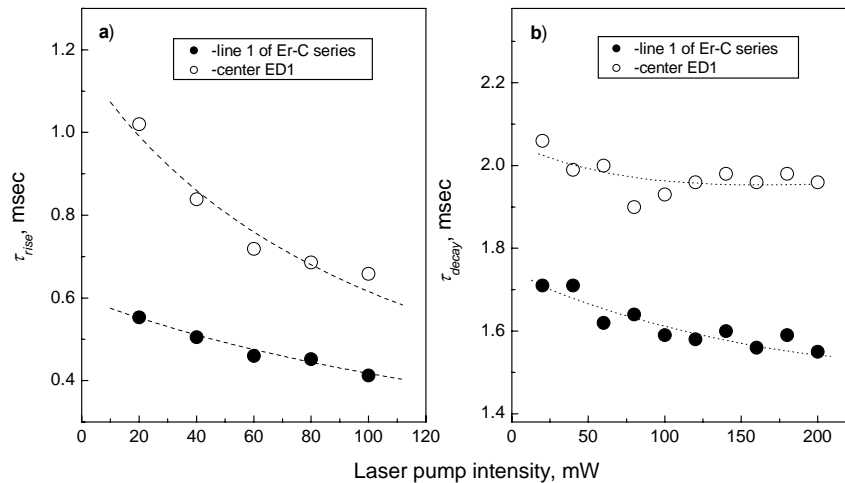


Рис. 3.12. Зависимости времен нарастания (а) и спада (б) основной линии люминесцентной серии Er-C (сплошные символы) и линии центра ED1 (открытые символы) от мощности возбуждающего лазерного излучения. Измерения проведены при  $T=4.2 \text{ K}$  в образце, имплантированном ионами эрбия с энергией 2 МэВ, дозой  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , и отожженном при  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (спектр ФЛ этого образца приведен на рис. 3.7а).

Таким образом, проведенное исследование спектров низкотемпературной ФЛ слоев  $\text{s-Si:Er}$ , полученных методом ионной имплантации, позволяет идентифицировать следующие основные серии линий ФЛ и, соответственно, типы оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ : а) серия из 5 линий в спектре ФЛ центра кубической симметрии Er-C; б) серия кислород-содержащего центра Er-O1 аксиальной симметрии с 7 линиями в

спектре и близкая к нему серия линий ФЛ центра Er-O2; c) линии низкосимметричных центров и комплексов иона  $Er^{3+}$  со структурными дефектами – центры ED, ED1, ED2; d) неоднородно уширенный спектр ФЛ с характерным максимумом в области  $6497\text{ cm}^{-1}$  и плечом в диапазоне  $6470 - 6472\text{ cm}^{-1}$ , определяемый как центр иона  $Er^{3+}$  в  $SiO_2$ -преципитатных включениях в c-Si. Для полноты картины, спектры ФЛ указанных центров, вносящих преимущественный вклад в люминесцентный отклик ионно-имплантированных структур c-Si:Er приведены на рис. 3.13.

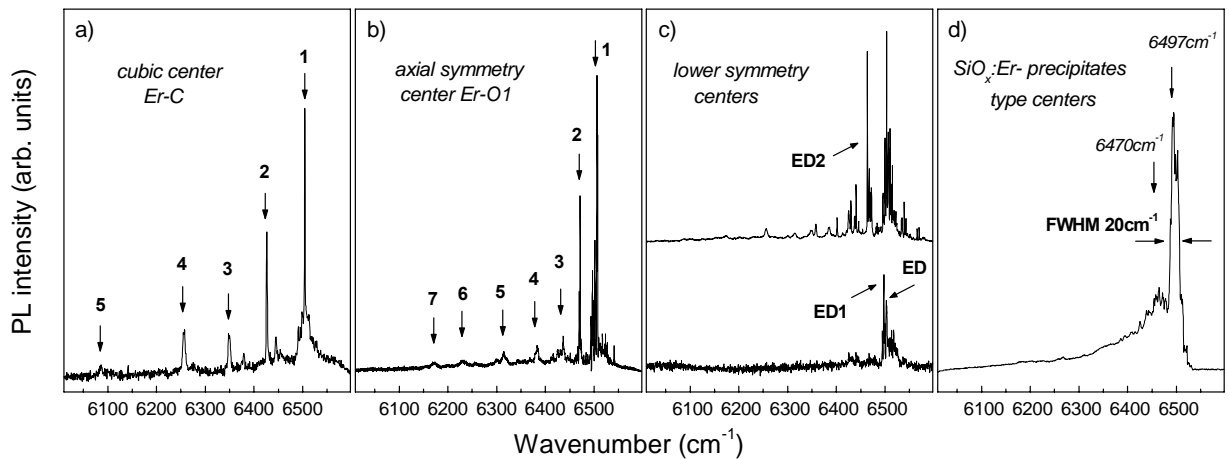


Рис. 3.13. Спектры ФЛ оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , наблюдаемые в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er:

- a) серия из пяти линий в спектре ФЛ изолированного центра иона  $Er^{3+}$  кубической симметрии – центр Er-C;
- b) серия линий кислород-содержащего центра иона  $Er^{3+}$  аксиальной симметрии с семью линиями в спектре ФЛ – центр Er-O1 (и близкий к нему центр Er-O2);
- c) линии ФЛ низкосимметричных центров и комплексов иона  $Er^{3+}$  со структурными дефектами – центры ED, ED1, ED2;
- d) неоднородно уширенная линия центров иона  $Er^{3+}$  в  $SiO_x$  преципитатных включениях в кремнии.

Приведенная выше классификация оптически активных эрбиевых центров в c-Si:Er будет в дальнейшем использоваться для описания влияния условий формирования, дефектов и примесей на люминесцентные свойства ионно-имплантированных слоев c-Si:Er, и будет дополнена и уточнена при исследовании спектров ФЛ при повышенных температурах (см. ниже п.3.4). Кроме того, новая информация о типах оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  будет получена из измерений ФЛ образцов c-Si:Er, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (см. п.3.3), а также слоев *por*-Si:Er (см. Гл.4).

### 3.2. Влияние дефектов и примесей на интенсивность сигнала фотолюминесценции ионно-имплантированных слоев c-Si:Er

В приведенных выше данных основное внимание уделялось анализу спектрального состава излучения, без учета, как правило, абсолютных значений интенсивности сигнала ФЛ. Анализ интенсивности важен ввиду того, что, как было показано выше, в зависимости от условий приготовления структур зачастую наблюдается перераспределение интенсивностей линий ФЛ различных центров. При этом интегральная интенсивность ФЛ может, как увеличиваться, так и падать, что может зависеть от количества эрбиевых центров, эффективности их возбуждения и девозбуждения, а также от наличия конкурирующих каналов безизлучательной рекомбинации. Кроме того, вклад в сигнал ФЛ в области 1.54 мкм могут также вносить дефектные центры, не включающие ион Er, что осложняет интерпретацию получаемых результатов. Поэтому целью настоящего параграфа является изложение результатов исследований влияния условий формирования ионно-имплантированных структур на интенсивность их люминесценции и анализ возможного влияния на сигнал ФЛ дефектов, не связанных с примесью эрбия.

На рис. 3.14 показаны зависимости интенсивности сигнала эрбиевой ФЛ в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er от дозы имплантации эрбия. Максимальный сигнал ФЛ в этих структурах достигался при дозах имплантации Er  $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при этом, как показывалось выше, тип наблюдаемых оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  непосредственно зависел от условий отжига. При температурах отжига 800 – 900°C происходило формирование оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  с “тонкой” структурой спектра, где основную роль играли центр кубической симметрии Er-C и кислородсодержащие центры иона  $\text{Er}^{3+}$  (Er-O1, O2). При повышенных температурах отжига (1000°C) в структурах формировался преципитатный центр иона  $\text{Er}^{3+} \text{ SiO}_x$  типа, интегральная интенсивность ФЛ которого достигала максимального значения при уровнях легирования Er  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 3.14b). Максимальный сигнал ФЛ изолированных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  наблюдался в образцах CZ-Si:Er и FZ-Si:Er, солегированных кислородом, при этом в зависимости от длительности (и температуры, см. рис. 3.6) отжига происходило формирование центров Er-C, либо Er-O1, Er-O2 с незначительным изменением интенсивности сигнала. Как было показано ранее, см. рис. 3.6, при температуре отжига 900°C в течение 15 с происходило формирование центра Er-O1, который затем при отжиге в течение 30 мин трансформировался в центр Er-C, интенсивность сигнала последнего возрастала примерно в 1.5 раза. Максимальная интенсивность сигнала ФЛ этих центров также непосредственно зависела от условий

имплантации. Так, максимальный сигнал ФЛ изолированных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  при одностадийной имплантации (имплантация с одной энергией) достигался в слоях  $\text{c-Si:Er}$  при уровнях легирования  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в условиях двухстадийной имплантации (имплантация с двумя энергиями для формирования равномерного профиля распределения примеси по толщине) уровень легирования, необходимый для достижения максимального сигнала ФЛ возрастал на порядок величины. В последнем случае наблюдалось также уменьшение абсолютной интенсивности сигнала, что, очевидно, связано с повышением уровня радиационных дефектов, формируемых при имплантации с несколькими энергиями.

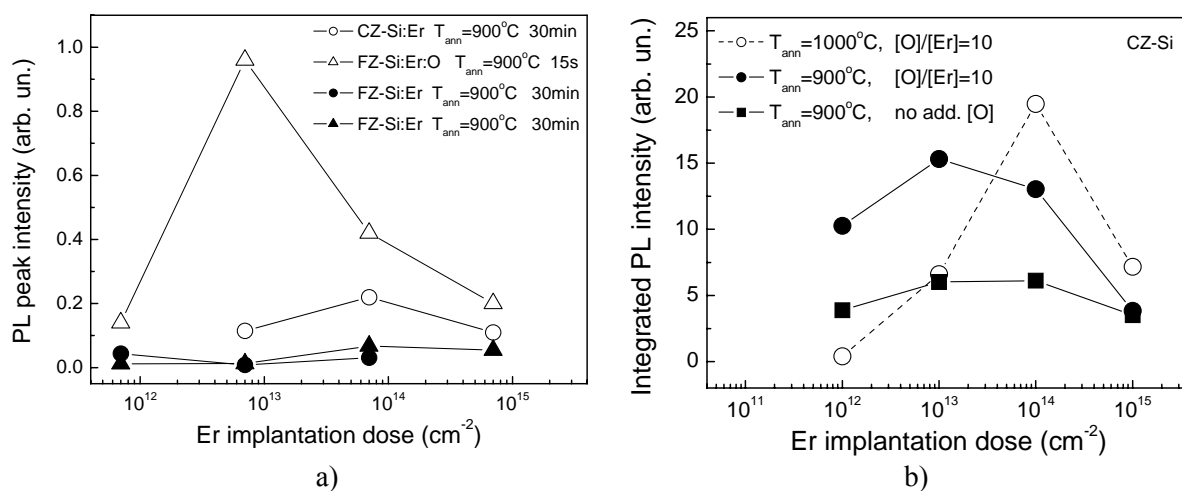


Рис. 3.14. а) Зависимости интенсивности сигнала эрбиевой ФЛ от дозы имплантации Er, полученные в образцах CZ-Si и FZ-Si, имплантированных ионами Er (образцы CZ-Si:Er и FZ-Si:Er, соответственно) и солегированных кислородом с дозами, на порядок превышающими дозу Er (образец FZ-Si:Er:O). Образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и 15 с. б) Зависимости интегральной интенсивности сигнала ФЛ от дозы имплантации ионов Er, полученные в образцах CZ-Si, имплантированных Er и солегированных кислородом с дозами, на порядок превышающими дозу Er ( $[\text{O}]/[\text{Er}] = 10$ ). Образцы отжигались при температурах  $900^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

**Влияние кислорода на люминесцентную эффективность структур  $\text{c-Si:Er}$ .** Как говорилось выше, максимальный сигнал ФЛ наблюдался в слоях  $\text{c-Si:Er}$ , полученных на подложках CZ-Si и FZ-Si при солегировании кислородом, однако из результатов наших исследований не следует, что увеличение интенсивности сигнала ФЛ в этом случае связано с формированием эффективно излучающих эрбий-кислородных комплексов, как это предполагали, например, авторы [38]. Действительно, можно показать, что кислород участвует в формировании центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , в частности центров Er-O1, Er-O2 и преципитатных  $\text{SiO}_x\text{:Er}$  комплексов, однако эффективность последних не превышает

эффективность изолированных центров редкоземельного иона, центров Er-C, вносящих также преобладающий вклад в люминесцентный отклик структур. Здесь следует, очевидно, также принимать во внимание такие факторы как: – роль кислорода в подавлении сегрегационных процессов примеси Er, имеющих место при рекристаллизации имплантированных слоев, – вовлеченность кислорода в формирование центров, участвующих в процессе возбуждения ионов Er (см. п.1.3), и, в том числе, – возможность пассивирующего воздействия кислорода на безизлучательные каналы рекомбинации в ионно-имплантированных структурах [A2].

*Роль структурных дефектов в ФЛ ионно-имплантированных слоев Si:Er.*

Значительное влияние на люминесцентные свойства ионно-имплантированных слоев Si:Er оказывают структурные дефекты слоя, не всегда полностью устранимые в процессе постемплационного отжига, либо формируемые вследствие сегрегационных явлений и процессов преципитации редкоземельной примеси, имеющих место при высоких уровнях легирования. Как показывалось выше, дефекты структуры, в частности, точечные дефекты и примесные атомы, могут участвовать в формировании оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , например центров ED1, ED2, Er-O1 и др., однако в ионно-имплантированных слоях можно выделить также и типичные серии линий, имеющие непосредственно дефектную природу. Это - характерные линии дислокационной люминесценции, линии D1 и D2, наблюдаемые в диапазонах длин волн 1.53 и 1.42 мкм [136]. Наиболее отчетливо присутствие этих компонент в спектрах ФЛ можно наблюдать в экспериментах с гидростатическим давлением. На рис. 3.15 приведены спектры ФЛ образцов c-Si:Er, измеренные в интервале давлений от 0 до 18 кбар. Здесь приводятся данные для образцов, имплантированных Er с концентрацией  $3.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (левый рисунок) и  $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рисунок справа), и отожженных при температуре 900°C в течение 30 мин. Как обсуждалось выше, сигнал ФЛ в этих образцах определяется преимущественно изолированным центром иона  $Er^{3+}$  кубической симметрии, центром Er-C, преобладающим в спектрах. Видно, что с приложением давления происходит смещение полос D1 и D2, а также линии экситонной ФЛ, в длинноволновую область спектра, величина смещения составляет  $\sim -2 \text{ мэВ/кбар}$ . В тоже время в выбранном интервале давлений отсутствовало смещение линий эрбиевой ФЛ, что является прямым следствием атомарной природы излучения. Здесь следует обратить внимание на то, что полоса D1 и линии эрбиевых центров практически совпадают при  $p = 0 \text{ кбар}$ , т.е. полоса D1 накладывается на сигнал эрбиевой ФЛ. Это необходимо учитывать при определении интегральной интенсивности

сигнала эрбиевой ФЛ, особенно для образцов с преципитатными  $\text{SiO}_x$  центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , обладающими широкой полосой свечения.

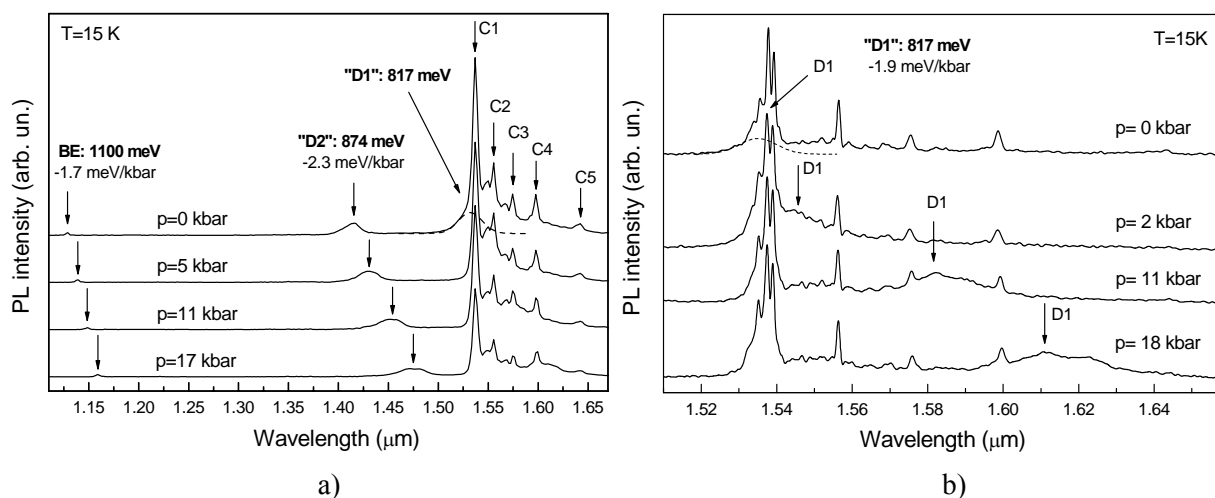


Рис. 3.15. Измеренные под давлением спектральные зависимости сигнала ФЛ образцов CZ-Si, имплантированных ионами Er с энергией 2 МэВ, дозы имплантации -  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (а) и  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б), образцы отжигались при температуре 900°C 30 мин. Стрелками D1 и D2 на рисунке показано положение линий дислокационной люминесценции в зависимости от давления, на левом рисунке приводится также положение линии краевой люминесценции (BE – связанный экситон в кремнии). Пунктиром на рисунках показано положение линии D1, перекрывающейся с сигналом эрбиевой люминесценции при  $p = 0$  бар.

Для выяснения области локализации нарушений, ответственных за полосу дислокационной ФЛ, нами были проведены дополнительные эксперименты с послойным травлением ионно-имплантированного слоя до глубины, соответствующей максимуму имплантационного профиля эрбиевой примеси. По мере удаления слоя в спектрах ФЛ возрастал вклад сигнала дислокационных линий, значительное уменьшение сигнала Er ФЛ наблюдалось лишь вблизи границы максимума профиля распределения. Спектр ФЛ образца со слоем, травленным на глубину максимума профиля распределения Er (~ 600 нм) приведен на рис. 3.16а. При последующем травлении спектр Er ФЛ практически не детектировался. Наблюдаемое поведение дислокационной ФЛ очевидно указывает на локализацию структурно-нарушенной области, ответственной за ее появление, вблизи границы имплантированного слоя с подложкой.

Отметим, что дислокационную ФЛ отличает характерное поведение линий с изменением температуры. Спектральные зависимости сигнала ФЛ образца с интенсивным вкладом дислокационной люминесценции, измеренные в интервале температур от 4.2 до 200 К, приведены на рис. 3.16а. Как видно из рисунка, с увеличением температуры,

дислокационная линия D1 нелинейно смещается в длинноволновую область спектра (см. также п.4.1) при неизменном положении линий эрбиевой ФЛ. Наблюдаемое поведение дислокационной линии позволяет, с одной стороны разделить ее вклад и вклад эрбиевой люминесценции в общую картину спектра. С другой, требует учета при анализе спектров ФЛ в области 1.5 мкм при различных температурах. Для разделения вкладов дислокационной ФЛ и сигнала ФЛ центров редкоземельной примеси можно использовать различную зависимость их интенсивности от уровня возбуждения, как это показано на рис. 3.16b. Линия D1 слабее насыщается с ростом интенсивности возбуждения, что, очевидно, объясняется природой дислокационной люминесценции, носящей экситонный характер.

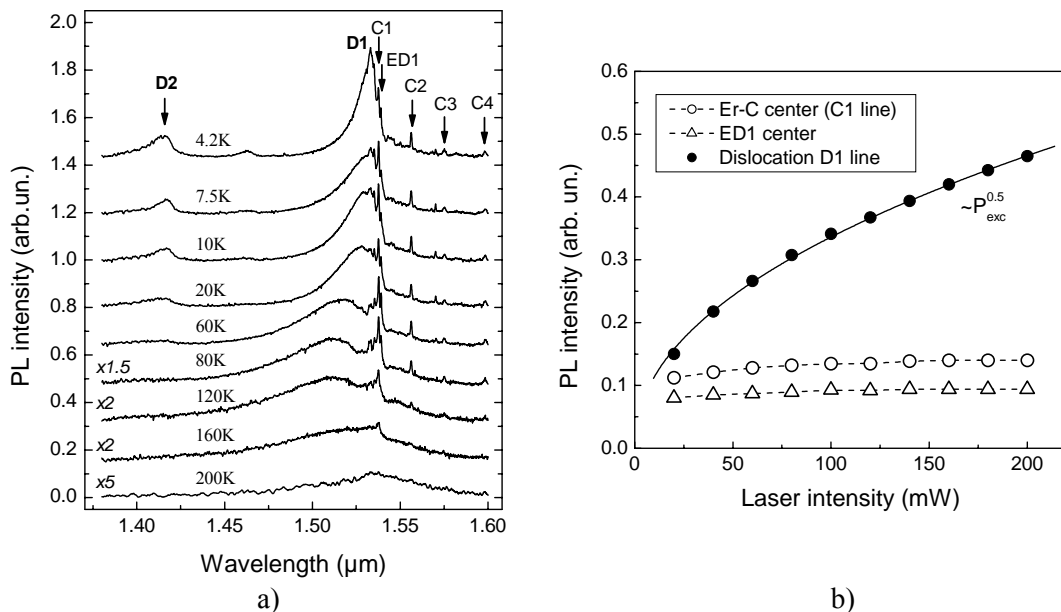


Рис. 3.16. Температурная зависимость сигнала ФЛ слоя c-Si:Er, сравненного на глубину, соответствующую максимуму имплантационного профиля эрбиевой примеси. Образец имплантировался ионами Er с дозой  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и отжигался при  $T = 900 \text{ C}$  в течение 30 мин. (а). Зависимости интенсивности сигнала линий дислокационной люминесценции (D1) и оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  от мощности возбуждения. Зависимости приведены для основных линий центров Er-C (линия C1 в спектре) и ED1, температура измерений 4.2 K (b).

### ***Влияние солегирования примесями III и V групп на интенсивность сигнала ФЛ.***

С точки зрения создания приборных структур, в частности диодных и транзисторных структур на основе c-Si:Er, интересно рассмотреть влияние на сигнал эрбиевой ФЛ солегирования мелкими примесями, формирующими в структурах сильно легированные  $n^+$  и  $p^+$  области. В работе исследовалась серия образцов c-Si:Er, дополнительно имплантированных примесями В и Р.



На рис. 3.17а показана зависимость интенсивности эрбиевой ФЛ в исследованных образцах от концентрации введенных примесей В и Р. Кроме того, там же приведены значения интенсивностей линий ФЛ связанного (на атомах бора) и свободного экситона в с-Si. Видно, что с ростом концентрации мелких примесей интенсивность эрбиевой ФЛ резко падает. В то же время, интенсивность линии свободного экситона практически не изменяется, а связанного – несколько возрастает с ростом концентрации В. При рассмотрении данных зависимостей, очевидно, следует учитывать, что введение примесей приводит к формированию в запрещенной зоне кремния мелких примесных состояний (донорных и акцепторных), вымороженных при низких температурах (температурах регистрации ФЛ). Такие состояния участвуют в процессах Оже де-возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  (см. п.1.3), что, соответственно, должно приводить к гашению сигнала ФЛ эрбиевых центров. В тоже время, неизменность интенсивности линии свободных экситонов указывает, что темп безизлучательной Оже-рекомбинации в объеме с-Si практически не изменяется. Таким образом, введение мелких примесей приводит не к уменьшению темпа возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , а увеличивает вероятность процессов де-возбуждения редкоземельной примеси. Важно, что последний эффект наблюдается даже при низких температурах регистрации ФЛ, что необходимо учитывать при анализе влияния любых типов дефектов и состояний на интенсивность эрбиевой ФЛ в кремниевых структурах (см. п.п.4.2,4.3).

Несмотря на очевидное влияние введенных примесей В и Р на интенсивность сигнала ФЛ эрбиевой примеси, в низкотемпературных спектрах нам не удалось обнаружить ни одного относительно интенсивного центра, который можно было бы связать с центрами Er-P или Er-B в исследованных структурах (см. рис. 3.17b).

### **3.3. Фотолюминесценция оптически активных центров иона $\text{Er}^{3+}$ в слоях с-Si:Er, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии**

Ниже приводятся результаты исследований однородно и селективно легированных структур с-Si:Er, выращенных новым в этой области методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (СМЛЭ). Для роста структур в работе использовались две методики сублимационной МЛЭ, различающиеся по типу источников редкоземельной примеси. Это - методика роста из поликристаллического источника кремния, легированного эрбием (poly-Si:Er), и - методика, использующая металлический эрбий (met-Er) в качестве источника примеси (см. п.2.2).

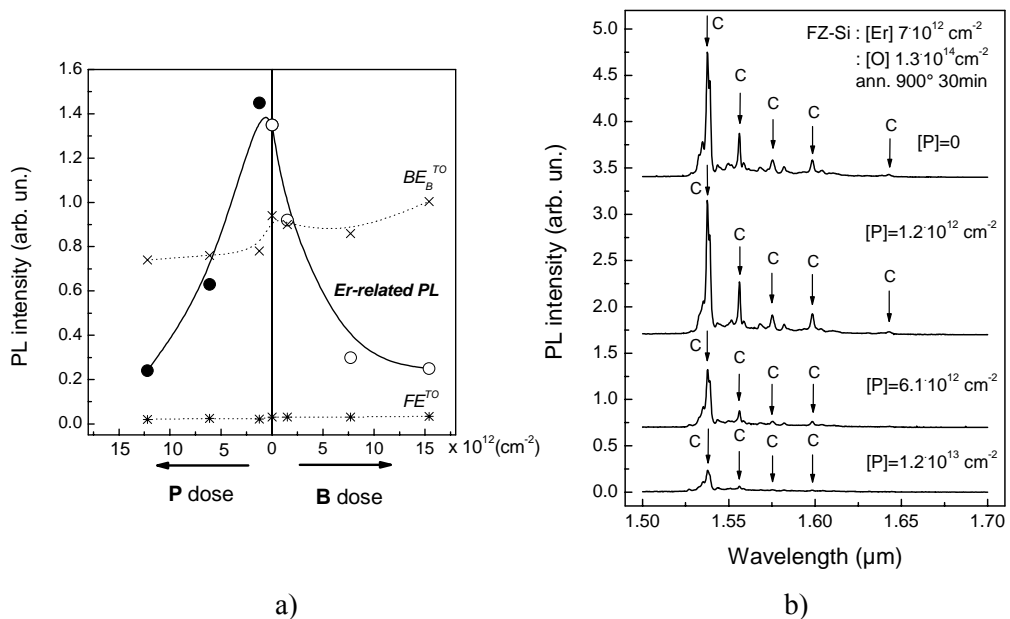


Рис. 3.17. Влияние дополнительного солегирования мелкими примесями (P и B) на интенсивность сигнала ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er. Слои FZ-Si, имплантированные ионами Er и O (концентрация  $[Er] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , соотношение концентраций  $[O]/[Er] = 10$ ), дополнительно имплантировались P и B с дозами  $(1 \div 15) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует концентрациям  $1 \cdot 10^{17} \div 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Отжиг образцов проводился при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Приведенные зависимости получены при температуре 4.2 К.

**ФЛ структура Si:Er/Si, выращенных из источников poly-Si:Er.** На рис. 3.18 приведены спектры ФЛ однородно легированных слоев c-Si:Er, выращенных из источников poly-Si:Er. Все слои, полученные в процессе эпитаксиального роста, демонстрировали интенсивный сигнал ФЛ, связываемый с примесью эрбия, уже после процедуры роста, без дополнительных отжигов. В зависимости от температуры роста, в спектрах ФЛ слоев наблюдается формирование разных типов оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ . При низких температурах роста ( $T_{\text{гр}} \sim 430^\circ\text{C}$ ) преобладающий вклад в сигнал ФЛ вносят кислород-содержащие центры иона  $\text{Er}^{3+}$ , центры Er-O1, аналогичные рассмотренным нами в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er. В спектрах видны также серии линий ФЛ низкосимметричных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  с характерным положением линий, смещенным в высокоэнергетическую область спектра. Серии линий этих центров наблюдаются в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er при высоких дозах имплантации кислорода (см. рис. 3.7b). С увеличением температуры роста (при  $T_{\text{гр}} \sim 500^\circ\text{C}$ ) в эпитаксиальных слоях c-Si:Er происходит формирование центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии, характеризуемых уширенной линией ФЛ с характерным максимумом в области  $6498 \text{ см}^{-1}$  и плечом в диапазоне длин волн  $6470 -$

6472  $\text{cm}^{-1}$ , ширина линии основного максимума  $\sim 20 - 30 \text{ cm}^{-1}$ . Формирование этих центров при  $T_{\text{gr}} \sim 500^\circ\text{C}$  происходит на фоне присутствия кислород-содержащих центров и низкосимметричных комплексов, наблюдаемых при низких температурах роста (рис. 3.18). При дальнейшем повышении температуры роста ( $T_{\text{gr}} \sim 560^\circ\text{C}$ ) серии кислород-содержащих центров и низкосимметричных комплексов трансформируются в новую серию линий 6502  $\text{cm}^{-1}$ , 6443  $\text{cm}^{-1}$ , 6333  $\text{cm}^{-1}$ , 6392  $\text{cm}^{-1}$ , 6342  $\text{cm}^{-1}$ , 6336  $\text{cm}^{-1}$ , 6268  $\text{cm}^{-1}$  и 6231  $\text{cm}^{-1}$ , идентифицируемую нами как серия линий ФЛ центра Er-1. При этой температуре роста сигнал ФЛ эпитаксиальных слоев достигает максимальной величины и при дальнейшем увеличении температуры наблюдается лишь уменьшение интенсивности сигнала при сохранении в структуре спектра ФЛ серий линий центра Er-1 и преципитатного  $\text{SiO}_x\text{:Er}$  центра.

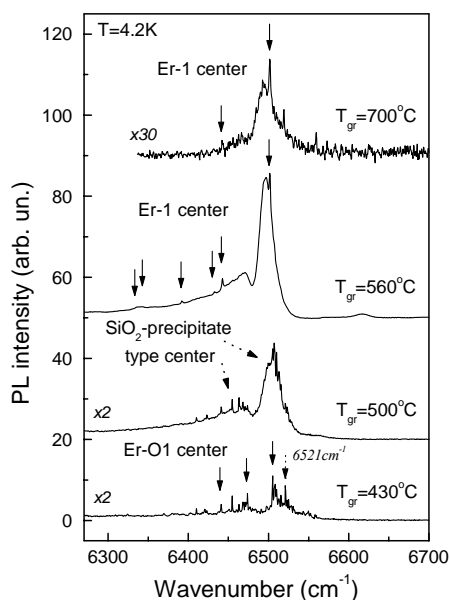


Рис. 3.18. Спектры ФЛ слоев  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных методом сублимационной МЛЭ из поликристаллических источников кремния, легированных эрбием, температура роста слоев  $430 \div 700^\circ\text{C}$ . Стрелками на рисунке указаны линии переходов оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , идентифицируемых в этих структурах.

Аналогичную рассмотренной выше трансформацию кислород-содержащих центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в центр Er-1 можно наблюдать и в процессах отжига эпитаксиальных слоев  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных из поликристаллических источников. На рис. 3.19 показано влияние различных процедур отжига на сигнал ФЛ слоев, выращенных при температурах роста  $430^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , и  $560^\circ\text{C}$  – рисунки 3.19а, 3.19б и 3.19с, соответственно. Как видно из рисунка, в слоях, выращенных при пониженных температурах роста, в процессе отжига характерные серии линий ФЛ кислород-содержащего центра Er-O1 и низкосимметричных

центров иона  $\text{Er}^{3+}$  трансформируются в спектр нового центра Er-1. При увеличении температуры отжига от 700 до 750°C наблюдается спад сигнала ФЛ кислород-содержащего и низкосимметричных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  с последующим формированием центра Er-1 при температуре 800°C. Аналогичное поведение центров наблюдается и в образцах, выращенных при температуре 500°C. В данном случае преобразование центров происходит на фоне широкого спектра преципитатного  $\text{SiO}_x$  центра, интенсивность которого не меняется в процессах отжига (3.19b). В образцах, выращенных при температуре 560°C, где вклад преципитатного  $\text{SiO}_x:\text{Er}$  центра преобладает, процедуры отжига практически слабо влияют на интенсивность и структуру спектра ФЛ (рис. 3.19c), что, очевидно, свидетельствует об устойчивости преципитанного формирования. Наблюдаемая трансформация спектров может быть понята как изменение локального кислородного окружения редкоземельного иона, происходящего в результате диффузии кислорода в кремнии, активированной отжигом, либо повышенными температурами роста. Заметим, что при трансформации кислород-содержащего и низкосимметричных центров в центр Er-1 интенсивность сигнала ФЛ практически не изменяется (рис. 3.19a).

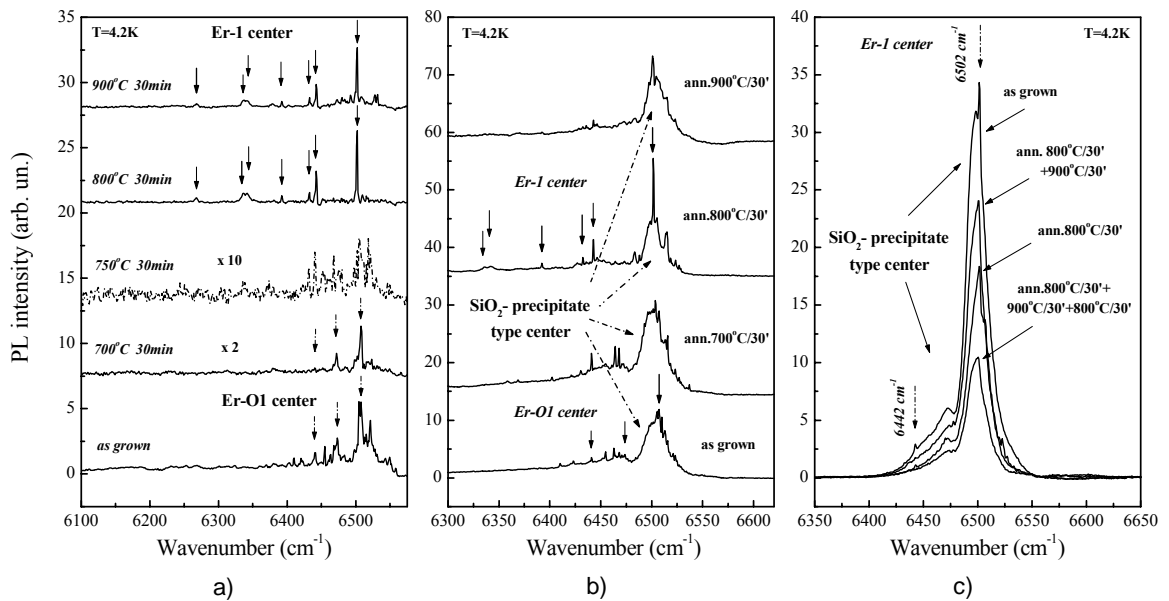


Рис. 3.19. Влияние отжига на формирование оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в эпитаксиальных слоях  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных из поликристаллических источников. Температуры роста слоев: а)  $T_{\text{gr}}=430^\circ\text{C}$ ; б)  $T_{\text{gr}}=500^\circ\text{C}$ ; в)  $T_{\text{gr}}=560^\circ\text{C}$  (см. также рис. 3.18).

Таким образом, преобладающий вклад в сигнал ФЛ эпитаксиальных слоев  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных из источников  $\text{poly-Si:Er}$ , вносят кислород-содержащий центр Er-O1, низкосимметричные комплексы иона  $\text{Er}^{3+}$ , центр Er-1 и преципитатные центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в

$\text{SiO}_x$  включениях в кремнии. В зависимости от условий роста и последующей процедуры отжига в слоях возможно формирование преимущественно одного типа центров иона  $\text{Er}^{3+}$  – центра Er-1, либо низкосимметричных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , связанных с  $\text{SiO}_x$  преципитатными включениями в кремнии.

Наблюдаемое преобладание кислород-содержащих центров в спектрах ФЛ объясняется значительным содержанием кислорода в эпитаксиальных слоях c-Si:Er, выращенных этим методом (по данным ВИМС содержание кислорода в слоях составляет  $1 \cdot 10^{19} \div 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , см. п.2.2). Как уже упоминалось, основными источниками кислорода в этом методе являются остаточный кислород в камере роста и кислород в сублимирующих источниках poly-Si:Er.

**Влияние уровня легирования подложки.** Результаты наших исследований показали, что интенсивность сигнала ФЛ эпитаксиальных слоев c-Si:Er существенно зависит от уровня легирования подложки, на которой производился рост слоя. Было замечено, что как в методике роста из поликристаллического источника, так и в методике, использующей met-Er в качестве источника примеси (методика рассмотрена ниже), при одних и тех же параметрах эпитаксиального роста сигнал ФЛ слоев c-Si:Er, выращенных на сильно легированной подложке c-Si, был значительно ниже и в ряде случаев практически не детектировался. Причем это не зависело от типа проводимости подложки.

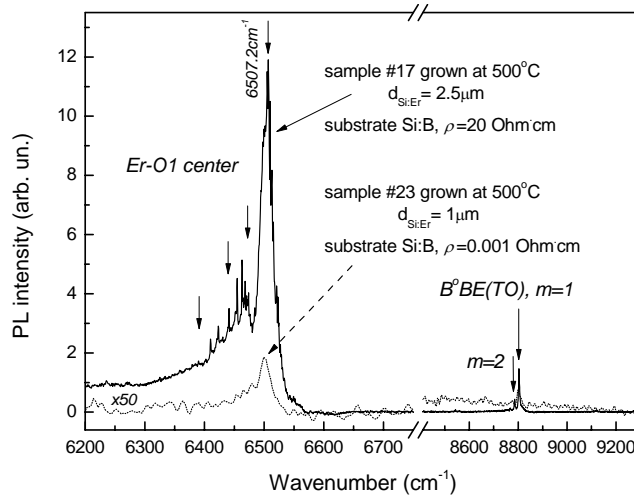


Рис. 3.20. Спектры ФЛ образцов c-Si:Er, выращенных методом СМЛЭ на подложках c-Si с удельным сопротивлением 20 Ом·см (сплошная линия) и 0.001 Ом·см (пунктирная линия). Сигнал ФЛ возбуждался лазером с длиной волны 514.5 нм, T = 4.2 К.

В качестве примера на рис. 3.20 приведены спектры ФЛ образцов, выращенных при одинаковых условиях на подложках кремния *n*- типа проводимости с удельным

сопротивлением 20 и 0.001 Ом·см. Видно, что для образцов, сформированных на сильно легированных подложках c-Si, сигнал ФЛ как эрбиевых центров, так и экситонной линии, минимален. Очевидно, в данном случае сильно легированная подложка является областью эффективной безизлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, генерируемых в слое при освещении. При этом непосредственное влияние легирующей примеси подложки на ФЛ эрбиевых центров, по-видимому, не значительно, учитывая, что при используемых в наших условиях температурах роста трудно ожидать значительной диффузии примеси из подложки в растущий слой.

**ФЛ структур Si:Er/Si, легированных из металлического источника Er.** На рис. 3.21 сравниваются спектры ФЛ образцов, выращенных из источника poly-Si:Er и полученных, используя легирование из источника met-Er. Интенсивность сигнала ФЛ на рисунке нормирована на толщину слоя c-Si:Er. Видно, что образцы, сформированные из met-Er обладают существенно отличным спектром ФЛ, по сравнению с образцами, выращенными, как при низких, так и высоких  $T_{gr}$ , из поликристаллических источников. В частности, для образцов, выращенных из met-Er, характерно преобладание уширенного спектра ФЛ в диапазоне длин волн, смещенном в низкоэнергетическую область спектра – линии ФЛ в диапазоне 6489 - 6493  $см^{-1}$ . Аналогичную серию линий можно встретить в литературе. Она, как правило, характерна для образцов, солегированных примесью углерода при ионной имплантации, либо в процессе эпитаксиального роста (см., например, [46,47]), и таким образом может быть идентифицирована как эрбий-углеродный комплекс. Действительно, как показали результаты исследований слоев методом ВИМС, в образцах, полученных с использованием легирующего металлического источника, концентрация примеси углерода достигает  $10^{19} \div 10^{20} см^{-3}$  (см. п. 2.2). Интенсивность сигнала ФЛ в этих слоях была значительно меньше, чем в структурах, выращенных из поликристаллических источников. Максимальный сигнал ФЛ наблюдался в слоях с низким содержанием примеси Er, при концентрациях  $\leq 10^{17} см^{-3}$  (см. рис. 3.22). С увеличением уровня легирования, вплоть до концентраций  $10^{19} см^{-3}$  в слоях наблюдался резкий спад интенсивности сигнала ФЛ. Заметим, что на фоне уширенных линий ФЛ углерод-содержащих центров в спектрах ФЛ слоев, выращенных с источником met-Er, также наблюдались компоненты серий линий ФЛ центров Er-1 и Er-O1. Присутствие последних имело место при низких концентрациях Er (см. рис. 3.22 и 3.23). Центр Er-O1 наблюдался в слоях с концентрацией Er  $\leq 10^{17} см^{-3}$ . Однако последующие отжиги не приводили к преобразованию этого центра в центр Er-1, как это мы видели в слоях, выращенных из поликристаллических источников.

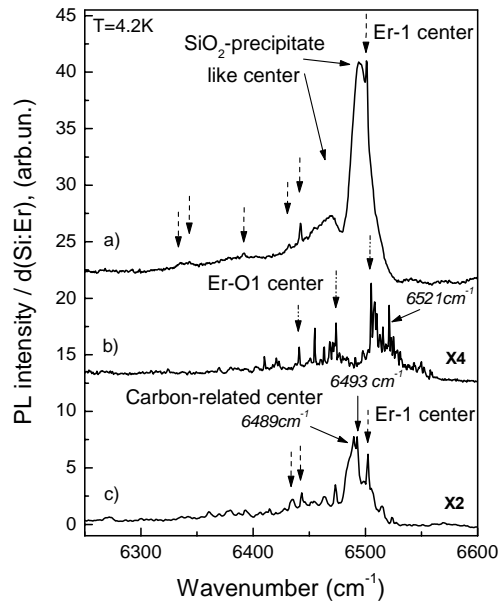


Рис. 3.21. Спектры ФЛ однородно легированных слоев c-Si:Er, выращенных методом СМЛЭ с использованием двух разных источников примеси: а) и б) – спектры образцов, выращенных из источника poly-Si:Er при температурах роста 560°C и 430°C, соответственно; с) – рост из металлического источника Er, температура роста эпитаксиального слоя - 550°C. Для сравнения зависимости нормированы на толщину слоя c-Si:Er.

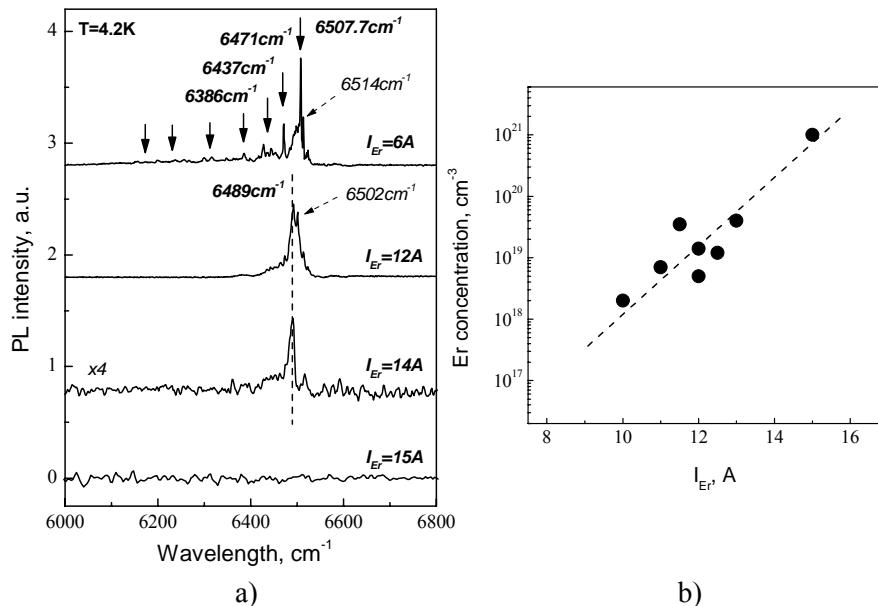


Рис. 3.22. Влияние уровня легирования на фотолюминесцентные свойства слоев Si:Er, выращенных по методике, использующей met-Er в качестве источника легирующей примеси: а) спектральные зависимости ФЛ эпитаксиальных слоев Si:Er, выращенных при разной температуре металлического источника, задаваемой током ( $I_{Er}$ ). Сплошными стрелками на рисунке указано положение линий ФЛ центра Er-O1, б) – зависимость концентрации Er в эпитаксиальных слоях Si:Er от величины тока, пропускаемого через металлический источник в процессе роста. Зависимость построена по данным ВИМС анализа серии эпитаксиальных структур.

Влияние отжига на сигнал ФЛ слоев, выращенных с источником met-Er, показано на рис. 3.23. Как видно из рисунка, в образцах с преобладанием центра Er-O1 в исходном спектре последующие отжиги приводят к резкому уменьшению и практически полному гашению сигнала ФЛ (рис. 3.23b). Фактически к полному гашению сигнала ФЛ приводят и последующие отжиги образцов, содержащих в исходном спектре компоненты люминесцентной серии Er-1 и серии линий ФЛ углерод-содержащих центров. В данном случае в процессах отжига наблюдалось гашение линии ФЛ центра Er-1 и немонотонное поведение, с ростом сигнала ФЛ при отжиге 700°C, 30 мин, линий углерод-содержащих центров (рис. 3.23a). Наблюдаемые особенности в процессах отжига указывают на термическую нестабильность большинства эрбиевых центров в слоях c-Si:Er, легированных из met-Er. Причиной этого может быть значительное содержание углерода, играющего конкурирующую (с кислородом) роль в формировании эрбиевых комплексов, а также проблемы, связанные с плохой встраиваемостью примеси Er в кремниевый слой. Как показывают результаты исследований, в слоях, выращиваемых этим методом, в значительной степени проявляются сегрегационные явления в процессе роста [A20, A22]. Все это может приводить как к росту эффективной безизлучательной рекомбинации в образцах, так и к перестройке локального окружения присутствующих центров при термических обработках.

**Времена жизни ФЛ эрбия в эпитаксиальных слоях Si:Er.** Дополнительную информацию о свойствах излучающих эрбиевых центров в образцах, выращенных методом сублимационной МЛЭ, можно получить из анализа кинетик ФЛ. На рис. 3.24 приведены типичные кинетики ФЛ образцов, выращенных с использованием двух, описанных выше, методик, при возбуждении прямоугольными импульсами миллисекундой длительности. Видно, что для образцов, сформированных из источника poly-Si:Er, наблюдаются кинетики спада сигнала эрбиевой ФЛ с характерными временами 1.2 – 1.3 мс, которые близки к собственным излучательным временам жизни иона  $Er^{3+}$  в c-Si (см. п.1.3). В тоже время, для образцов, полученных при легировании из met-Er источника, времена жизни эрбиевой ФЛ существенно короче и составляют ~ 0.5 мс. Отметим, что данное различие времен, по-видимому, не может быть связано с различием спектра оптически активных центров в рассматриваемых образцах, поскольку вариации времен жизни ФЛ для разных эрбиевых центров не столь значительны (см. п. 3.1 выше). Существенно более короткие времена жизни эрбиевой ФЛ в слоях c-Si:Er, сформированных с использованием источника met-Er, могут быть объяснены влиянием процессов безизлучательной релаксации ионов  $Er^{3+}$  и являться следствием взаимодействия



с дефектами структуры и примесными комплексами в рассматриваемых слоях (см. также п.3.2).

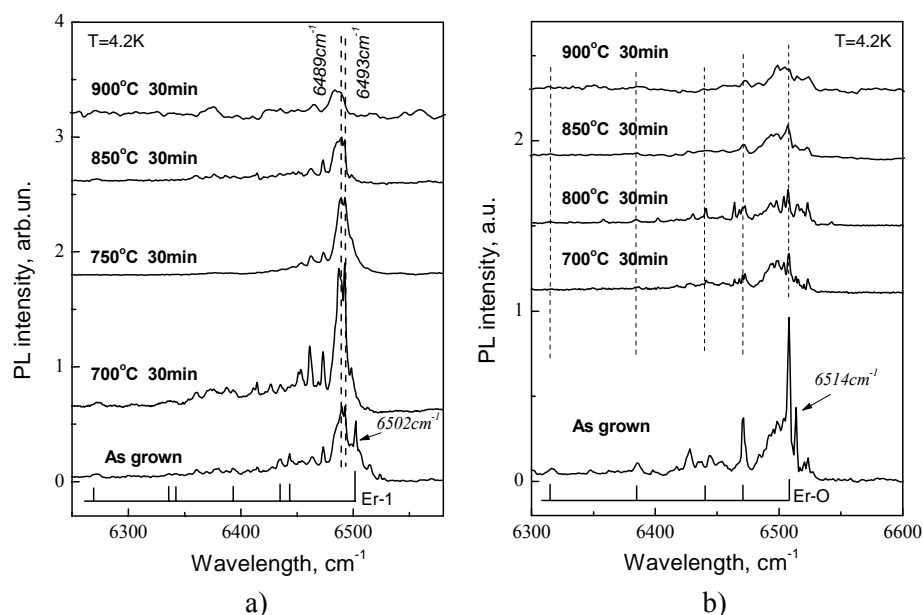


Рис. 3.23. Влияние отжига на фотолуминесцентные свойства слоев Si:Er, выращенных с использованием металлического источника эрбия. На рисунке приведены спектральные зависимости ФЛ образцов, выращенных при разных температурах металлического источника, что соответствует разной концентрации примеси Er в слое: а) образец с концентрацией примеси Er  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ; б) образец с концентрацией примеси Er  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Образцы подвергались одностадийному отжигу при температурах  $700 \div 900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

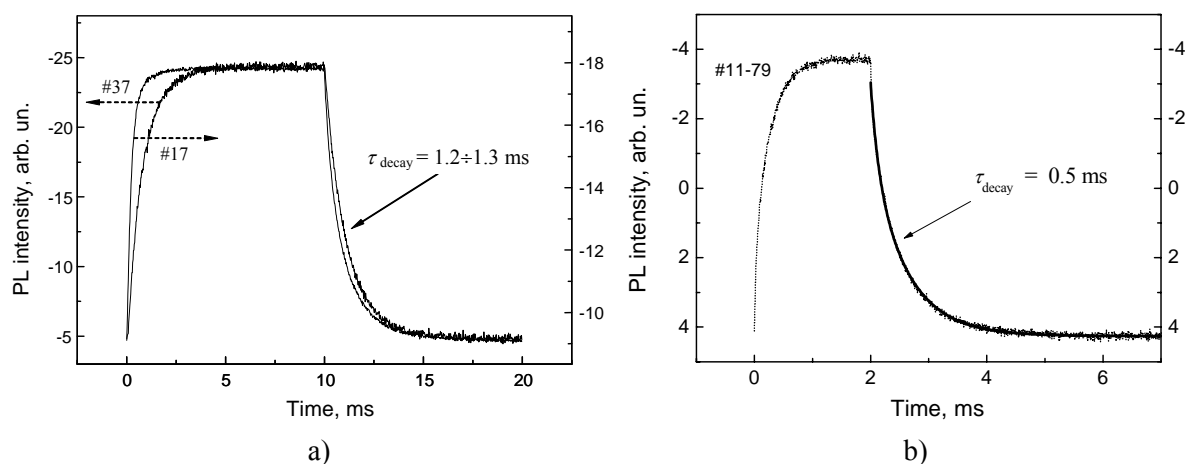


Рис. 3.24. Нормированные кинетики сигнала ФЛ на длине волны 1.54 мкм образцов с-Si:Er, выращенных с использованием источников poly-Si:Er (а) и met-Er (б). Сплошной линией на правом рисунке приведена экстраполирующая экспоненциальная функция. Номерами #37 и #17 отмечены кинетики ФЛ образцов, выращенных при  $T_{gr} = 560$  и  $500^\circ\text{C}$ , соответственно.

Отмеченная выше близость времен жизни ФЛ образцов, сформированных из источника poly-Si:Er, к собственным излучательным временам жизни ионов  $Er^{3+}$  свидетельствует о низком темпе безизлучательной релаксации ионов в рассматриваемых структурах. Этот вывод хорошо согласуется с выполненными нами оценками квантовой эффективности эрбиевой ФЛ полученных структур. Было установлено, что внутренняя квантовая эффективность ФЛ структур c-Si:Er, выращенных этим методом, превышает 20% при  $T = 4.2K$  (мощность возбуждающего излучения 4 мВт [A25,A26]). Эта величина, насколько нам известно, является в настоящее время максимальной для структур c-Si:Er.

**Особенности ФЛ многослойных селективно легированных структур, выращенных методом СМЛЭ.** В серии исследованных структур c-Si:Er, выращенных методом сублимационной МЛЭ, были рассмотрены также структуры нового типа – так называемые периодические, селективно легированные структуры Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si (параметры структур приведены в Табл. 2.1). Спектры ФЛ селективно легированных структур Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si в сравнении с однородно легированным слоем c-Si:Er приведены на рис. 3.25. В структурах этого типа наблюдается значительное увеличение интенсивности сигнала ФЛ по сравнению с однородно легированными слоями. По абсолютной величине сигнал ФЛ в этих структурах превышал сигнал ФЛ однородно легированных слоев более чем на порядок величины (см. вставку b, рис. 3.25). Как видно из структуры спектров ФЛ, в образцах не наблюдается формирования новых, более эффективных центров иона  $Er^{3+}$ , более того, в процессах отжига, происходит уже рассмотренная нами трансформация кислород-содержащих центров Er-O1 в центр Er-1 [A21]. Основной закономерностью, выявленной в этих структурах, является зависимость интенсивности их люминесценции от параметров (включая уровень легирования) промежуточных, не содержащих примесь Er, кремниевых слоев. Как видно из вставки (a) к рис. 3.25, интенсивность люминесценции структур возрастает с увеличением толщины ( $d_{Si}$ ) промежуточного слоя Si, насыщаясь при толщинах  $\sim 40$  нм.

Обнаруженные закономерности объясняются увеличением эффективности возбуждения редкоземельной примеси, обеспечиваемой формированием в структурах областей эффективной генерации носителей заряда, роль которых играют промежуточные слои. Введение промежуточных слоев в этом случае приводит к разделению областей генерации электронно-дырочных пар и их захвата, с последующей излучательной рекомбинацией на оптически активных эрбиевых центрах. Такое разделение приводит к снижению эффективного темпа безизлучательной рекомбинации на дефектах, локализованных, преимущественно, в легированных Er слоях. В этой связи, качество и

уровень легирования промежуточных слоев Si также будут влиять на полный выход эрбиевой ФЛ. Действительно, как видно из вставки (а) к рис. 3.25, легирование промежуточных слоев донорной примесью до концентраций  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводит к резкому ( $\sim 10$  раз) снижению интенсивности эрбиевой ФЛ. Данный факт хорошо согласуется с отмеченным ранее влиянием сильно легированной подложки на интенсивность ФЛ однородно легированных слоев c-Si:Er и объясняется увеличением темпа безизлучательной Оже-рекомбинации неравновесных носителей заряда в сильно легированном слое (см. п.3.3).

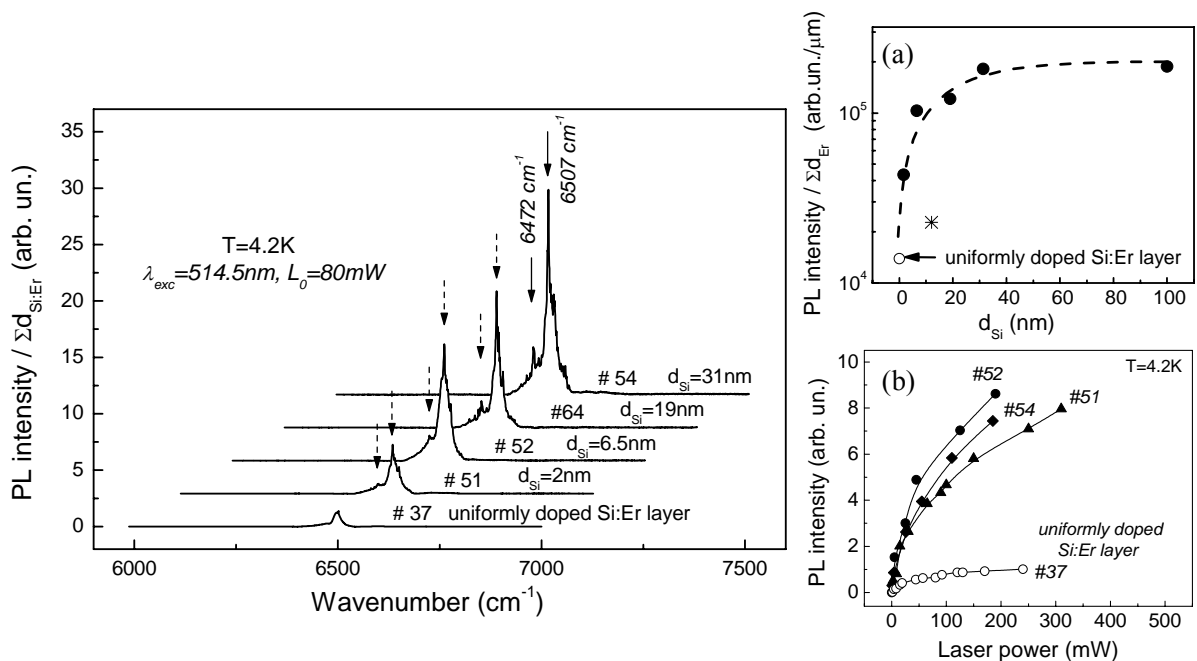


Рис. 3.25. Спектральные зависимости ФЛ однородно (#37) и селективно (##51,52,54,64) легированных структур с разной толщиной промежуточных слоев кремния ( $d_{Si}$ ). Для сравнения, на рисунке приведены значения интенсивности сигнала ФЛ, нормированной на суммарную толщину легированных эрбием слоев ( $\Sigma d_{Si:Er} = N \cdot d_{Si:Er}$ ). На вставке (а) к рисунку приведена зависимость интенсивности сигнала ФЛ слоя Si:Er единичной толщины от толщины промежуточного слоя Si ( $d_{Si}$ ) в селективно легированных структурах. Звездочка на рисунке соответствует структуре с промежуточным слоем Si, легированным Sb ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). На вставке (b) приведены зависимости интенсивности сигнала ФЛ селективно и однородно легированных структур от мощности возбуждения. Полная толщина исследованных однородно и селективно легированных структур составляет  $\sim 2 \text{ мкм}$  (см. Табл. 2.1).

Дополнительным подтверждением влияния промежуточных слоев, очевидно, являются и результаты проведенных исследований влияния отжига на интенсивность сигнала ФЛ периодических селективно легированных структур. Результаты показали, что отжиг

( $T=800^{\circ}\text{C}$ ) приводит к значительному, примерно на порядок величины, уменьшению интенсивности сигнала, причем указанный эффект проявляется значительно сильнее, чем в однородно легированных слоях c-Si:Er. Наблюдаемое влияние отжига может быть объяснено процессами диффузии примесей из эрбий-содержащих в промежуточные слои кремния, что снижает качество последних.

**Структура уровней и симметрия оптически активного центра Er-1.** Рассмотрим более подробно энергетическую структуру спектра ФЛ впервые обнаруженного нами центра Er-1. Типичный спектр ФЛ этого центра показан на рис. 3.27а. Спектр представлен 8 линиями в серии линий ФЛ – 6502, 6443, 6333, 6392, 6342, 6336, 6268 и 6231  $\text{cm}^{-1}$ , соотношение которых хорошо воспроизводится в разных образцах (см рис. 3.27b). Кроме того, для разных линий этого спектра наблюдаются идентичные зависимости сигнала ФЛ от мощности возбуждения и идентичный ход температурных зависимостей (это будет обсуждаться в разделе 3.4), что подтверждает их принадлежность одному оптически активному центру иона  $\text{Er}^{3+}$ . Анализ слабых компонент спектра, проведенный для серии линий Er-1, наблюдаемой в разных образцах, показан на вставке к рис. 3.27а. Особенностью наблюдаемого центра Er-1 является предельно малая (минимальная из известных в литературе) ширина линии ФЛ основного перехода, составляющая  $< 10$  мкэВ [A27], что свидетельствует о регулярности локального положения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , формирующих этот центр, в кремниевой матрице. Центр с такой предельно малой шириной линии ФЛ основного перехода мог бы быть интерес для лазерных применений.

Очевидно условия формирования центра и особенности матрицы, в которой он локализован, позволяют сделать вывод о принадлежности наблюдаемого центра Er-1 к кислород-содержащим центрам иона  $\text{Er}^{3+}$ . Действительно, эпитаксиальные слои c-Si:Er, в которых он локализован, характеризуются значительным содержанием кислорода –  $10^{19}\div 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  (см. п.2.2). Кроме того, как показали наши исследования влияния послеростового отжига (см. п.3.3), центр Er-1 возникает на смену кислород-содержащим центрам иона  $\text{Er}^{3+}$ , что можно представить как результат перестройки ближайшего кислородного окружения редкоземельной примеси, происходящей в процессе отжига. Серии линий ФЛ центра также локализованы в спектральном диапазоне, характерном для кислород-содержащих центров иона  $\text{Er}^{3+}$ .

Зная структуру расщепления мультиплета  $^4\text{I}_{15/2}$  (энергетическое положение 8 линий люминесцентных переходов из 8 возможных для центров аксиальной симметрии), можно попытаться теоретически проанализировать симметрию центра. В качестве возможных вариантов симметрии центра в кислородном окружении в работе рассматривались  $\text{C}_{3v}$  и

$D_{2d}$  симметрии. Результаты проведенного методом эквивалентных операторов расчета структуры расщепления мультиплета  $^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  в полях  $C_{3v}$  и  $D_{2d}$  симметрий приведены на рис. 3.27 [A51]. К сожалению, таким образом не удастся с достаточной достоверностью ответить на вопрос о симметрии и микроскопической структуре центра. В обоих случаях было получено достаточно хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных. Более успешными в этом плане были последующие исследования, проведенные авторами [137,138]. Анализируя расщепление уровней в эффекте Зеемана, авторам удалось показать, что наблюдаемый центр Er-1 является центром иона  $Er^{3+}$  орторомбической  $C_{2v}$  симметрии с положением иона  $Er^{3+}$  в положении внедрения в решетке кремния и 8 атомами О в ближайшем окружении [139]. Последнее хорошо согласуется с нашими выводами о принадлежности центра к кислород-содержащим центрам иона  $Er^{3+}$ .

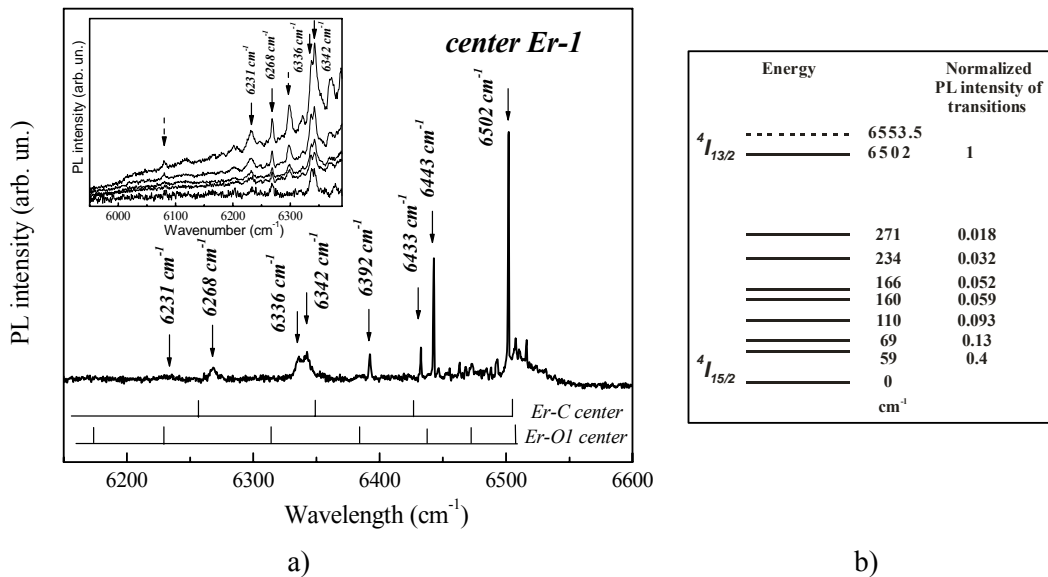


Рис. 3.26. Серия линий ФЛ центра Er-1. Для сравнения, на рисунке показано также положение серий линий центров Er-C и Er-O1, на вставке к рисунку – низкоэнергетическое крыло спектров ФЛ, анализируемое для разных образцов, выращенных СМЛЭ методом при разных технологических условиях (а). Энергетическая диаграмма центра Er-1 (сплошные горизонтальные линии) и соотношения интенсивностей линий в спектральной серии, полученные из данных ФЛ (переходы с первого уровня мультиплета  $^4I_{13/2}$  на уровни мультиплета  $^4I_{15/2}$ ) при 4.2 К (б).

Далее будут приведены также некоторые данные о структуре расщепление мультиплета  $^4I_{13/2}$ , полученные по результатам анализа спектров ФЛ при повышенных температурах.

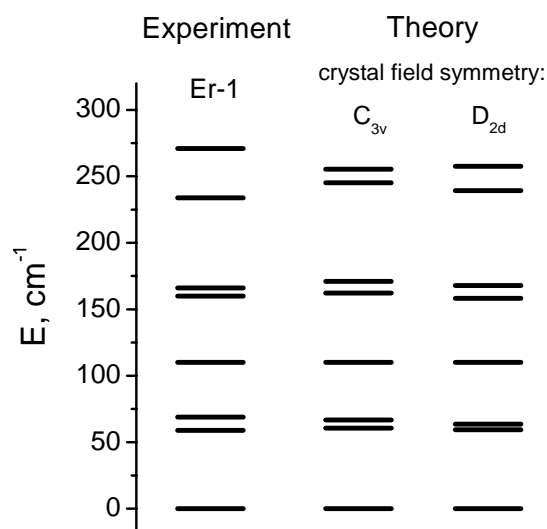


Рис. 3.27. Структура расщепления энергетического мультиплета  $^4I_{15/2}$  центра Er-1. На рисунке приведены экспериментальные данные, полученные по результатам измерений ФЛ и результаты теоретического расчета, проведенного для случаев симметрии кристаллического поля  $C_{3v}$  и  $D_{2d}$ .

### 3.4. Температурная зависимость фотолюминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ в слоях c-Si:Er

В предыдущих параграфах рассматривались преимущественно низкотемпературные спектры ФЛ образцов c-Si:Er, которые позволили выявить серии линий различных оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ . Более полная информация об энергетической структуре центров, в частности о структуре уровней возбужденного мультиплета  $^4I_{13/2}$ , может быть получена из измерений при повышенных температурах. Исследования температурных особенностей, проявляющихся в спектрах, позволяют, в том числе, и более полно проанализировать предполагаемую структуру основного мультиплета иона  $\text{Er}^{3+}$ , а также более точно идентифицировать серии линий, принадлежащих одному центру. Более того, исследования температурных зависимостей ФЛ дают необходимую информацию о процессах возбуждения и де-возбуждения различных типов оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ .

Основной особенностью, проявляющейся в спектрах ФЛ оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  при повышенных температурах, является появление серий так называемых “горячих” линий ФЛ (hot lines [A2]), связанных с переходами с верхних, возбужденных уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$ . Причиной этого является увеличение степени заселенности верхних уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$  с повышением температуры. Энергетическое смещение этих линий относительно основного спектра соответствует энергии верхних уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$  и позволяет воссоздать его структуру, с одной стороны. С

другой – наблюдение сателлитного спектра “горячих” линий является прямым доказательством правильности идентификации линий в серии одного оптически активного центра. Соотношение интенсивностей линий ФЛ  $I_{HL}/(I_0+I_{HL})$ , где  $I_0$  и  $I_{HL}$  – интенсивности основных и сателлитных линий, соответственно, возрастает с увеличением температуры, причем энергия активации равна энергетическому расстоянию между основными и сателлитными линиями, т.е. равна энергии расщепления основного и возбужденных уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$ .

На рис. 3.28 приведены температурные зависимости сигнала ФЛ эпитаксиального слоя c-Si:Er, выращенного методом сублимационной МЛЭ из поликристаллического источника. Основной вклад в сигнал ФЛ этого слоя вносят центр Er-1 и преципитатные центры иона  $Er^{3+}$  в  $SiO_x$  включениях в кремнии (см. п.3.3). Как видно из рисунка, при общем уменьшении интенсивности сигнала, с увеличением температуры в спектрах ФЛ появляется новая серия линий (HL на рисунке 3.28b), энергетически смещенная по отношению к линиям основного спектра Er-1 на  $\sim 51.5 \text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область. Отсюда можно определить положение верхнего возбужденного уровня мультиплета  $^4I_{13/2}$ , соответствующее в данном случае  $6553.5 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2.26b). Отметим, что, помимо появления серии линий HL, в спектрах ФЛ с повышением температуры наблюдается рост интенсивности сигнала высокоэнергетичного крыла спектра, связанного с преципитатным  $SiO_x:Er$  центром. Последнее, очевидно, можно также объяснить ростом населенности верхних подуровней мультиплета  $^4I_{13/2}$  с увеличением температуры.

Дополнительным подтверждением природы линий HL может являться зависимость их интенсивности от температуры, представленная на рис. 3.28с. Указанная зависимость проявляет немонотонный характер, демонстрируя рост относительного вклада указанных линий с повышением температуры от 4.2 до 60 К. При дальнейшем росте температуры наблюдается уменьшение интенсивности как линий HL, так и линий основного спектра, что указывает на процессы безизлучательного де-возбуждения и/или уменьшения эффективности возбуждения ионов  $Er^{3+}$ . Более детально данный вопрос будет обсуждаться ниже.

Аналогичные сателлитные серии “горячих линий” ФЛ можно наблюдать и в спектрах ФЛ других оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ . В качестве примера, на рис. 3.29 показаны спектры ФЛ слоя c-Si:Er, полученного методом ионной имплантации. Образец CZ-Si имплантировался ионами Er с энергией 2 МэВ, доза имплантации -  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , и отжигался при  $T = 900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (см. спектр (с) на рис. 3.3). Как видно из рисунка, при  $T = 85$  и  $130 \text{ K}$  в спектрах ФЛ этого образца проявляются две серии “горячих

линий” – серия HL1, соответствующая переходу с первого возбужденного уровня мультиплета  $^4I_{13/2}$ , расположенного на  $74.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $9.2 \text{ мэВ}$ ) выше основного состояния, и вторая, более слабая по интенсивности, серия HL2, соответствующая переходу со второго возбужденного уровня, энергетически расположенного на  $\sim 109 \text{ cm}^{-1}$  ( $13.5 \text{ мэВ}$ ) выше основного состояния. Полученное энергетическое смещение “горячих линий” хорошо согласуется с результатами теоретического расчета расщепления мультиплета  $^4I_{13/2}$ , проведенного нами для центра кубической симметрии, центра Er-C (см. п.3.1).

Отметим, что для разных температур положение обсуждаемых линий ФЛ остается неизменным, подтверждая их принадлежность центру иона  $\text{Er}^{3+}$ . В отличие от этого, дислокационная ФЛ демонстрирует сильную температурную зависимость положения линий (см. п.3.2).

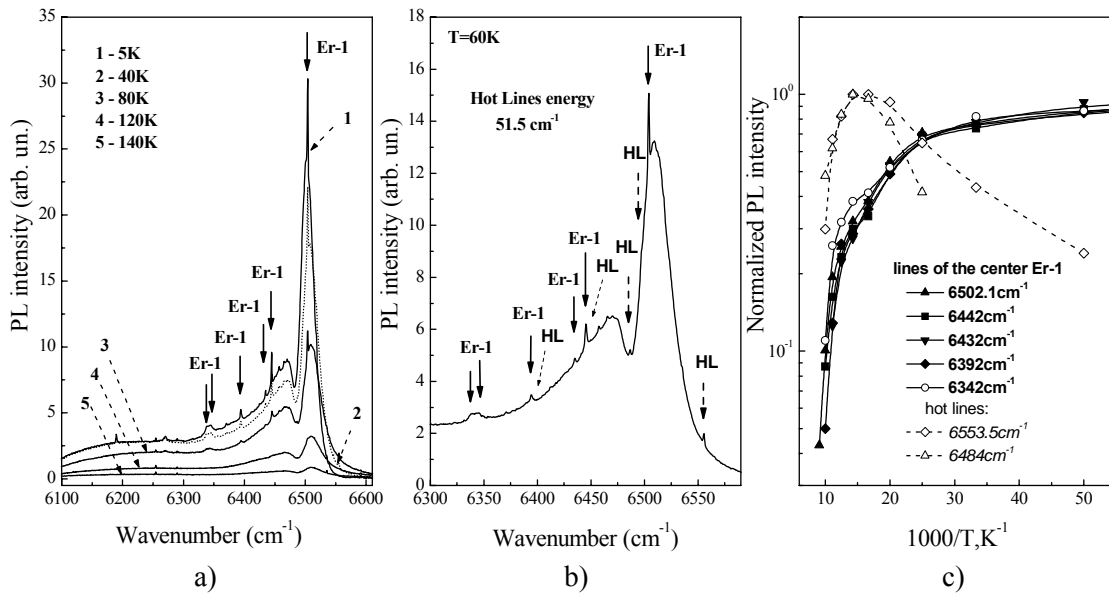


Рис. 3.28. Температурные зависимости ФЛ однородно легированного слоя c-Si:Er, выращенного методом сублимационной МЛЭ из поликристаллического источника. На рисунке приведены: а) – спектральные зависимости ФЛ, измеренные в температурном интервале  $5 \div 140 \text{ K}$ ; б) – анализ тонкой структуры спектра ФЛ, измеренного при температуре  $60 \text{ K}$ , где пунктирными стрелками обозначены “горячие линии” люминесценции; в) – температурные зависимости интенсивности линий фотолюминесцентной серии центра Er-1 и “горячих” линий в координатах Аррениуса (значения интенсивности нормированы на единицу).

На рис. 3.28 показаны спектры ФЛ кислород-содержащего центра Er-O1, наблюдаемого в образце c-Si:Er, имплантированном ионами Er с энергией  $320 \text{ МэВ}$ , доза имплантации, доза имплантации –  $1.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (см. аналогичный спектр на рис. 3.3, кривая б). Серия “горячих линий” ФЛ появляется в наблюдаемом спектре при  $T = 30$ , возрастая



по интенсивности относительно линий основной серии. Энергетически серия “горячих линий” смещена на  $28.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.57 \text{ мэВ}$ ) относительно положений линий основной серии.

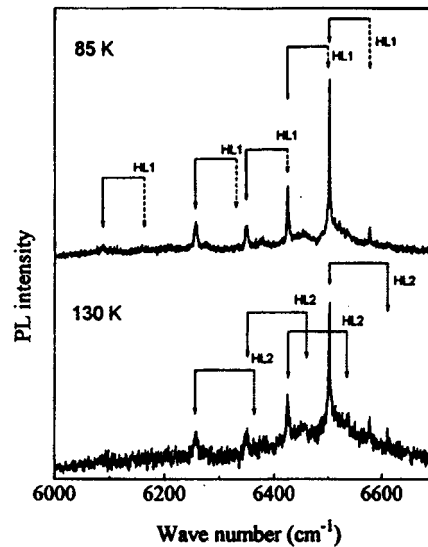


Рис. 3.29. Температурная эволюция спектров ФЛ оптически активного центра Er-C. Стрелками на рисунке показано положение “горячих” линий ФЛ, соответствующих переходам с первого (HL1) и второго (HL2) возбужденных уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$  на уровни основного мультиплета  $^4I_{15/2}$  [A2].

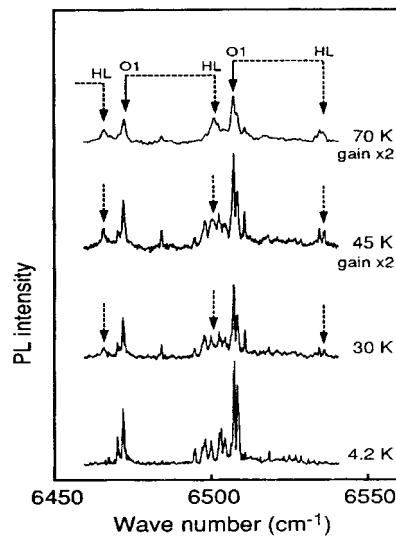


Рис. 3.30. Температурная эволюция спектров ФЛ оптически активного центра Er-O1. Стрелками показано положение основных (O1) и “горячих” (HL) линий ФЛ, где “горячие” линии соответствуют переходам с первого возбужденного уровня мультиплета  $^4I_{13/2}$  на уровни основного мультиплета  $^4I_{15/2}$  [A2].

Проведенные исследования позволяют с достаточной точностью воссоздать структуру уровней расщепления мультиплетов  $^4I_{15/2}$ , и, в значительной степени,  $^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . Схематично диаграмма энергетических уровней оптически активных центров Er-C и Er-

O1, Er-O2 приведена на рис. 3.31. Диаграмма энергетических уровней центра Er-C находится в согласии с расчетами, выполненными методом эквивалентных операторов (см. п.3.1), что подтверждает  $T_d$  симметрию данного изолированного центра с междоузельным положением иона  $Er^{3+}$  в решетке кремния. В то же время, на основании наших экспериментальных данных нельзя полностью исключить роли атомов кислорода, как акцепторов электронов, в формировании центра. В этом случае они могут располагаться в дальних координационных сферах от иона  $Er^{3+}$ , оказывая лишь незначительное влияние на величину расщепления и, как следствие, положение линий ФЛ.

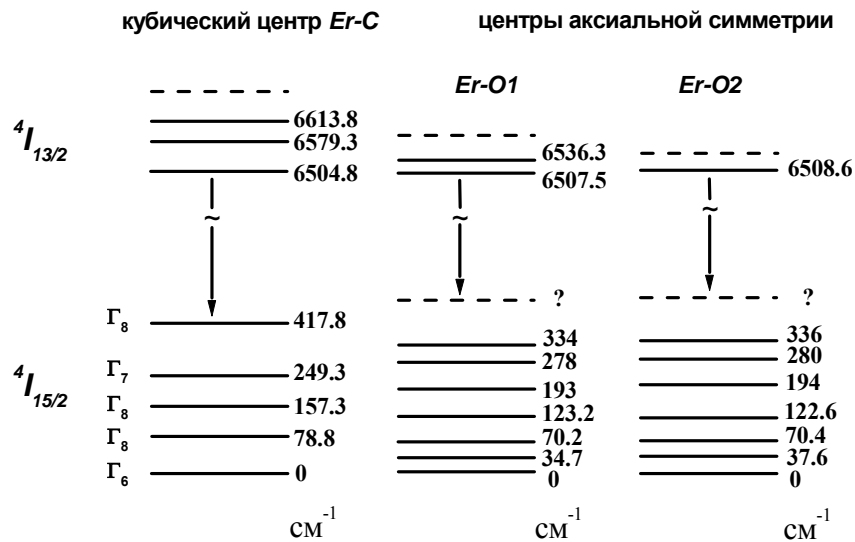


Рис. 3.31. Диаграммы энергетических уровней оптически активных центров иона эрбия, идентифицированных в ионно-имплантированных слоях Si:Er. Пунктирными линиями на рисунке схематически показаны энергетические уровни, не обнаруженные в спектрах ФЛ, но ожидаемые в рамках теоретического анализа (см. п.1.2).

Перейдем к анализу влияния температуры на интенсивность сигнала ФЛ оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ . Пример такого влияния для центра Er-1 показан на рис. 3.28с. Видно, что с увеличением температуры от  $\sim 25$  К наблюдается значительное уменьшение интенсивности сигнала ФЛ вплоть до температур  $\sim 120$ , далее сигнал практически не детектировался. Температурные зависимости имеют два участка, где наиболее сильное гашение сигнала ФЛ проявляется при температурах выше 77 К. В этом интервале наблюдается снижение на несколько порядков величины как интенсивности каждой линии спектра (в том числе и линий НЛ), так и интегральной интенсивности. Качественно

похожий характер температурной зависимости ФЛ наблюдался, в том числе, и в образцах, полученных методом ионной имплантации, как показано на рис. 3.32.

Для количественного анализа температурной зависимости интенсивности эрбиевой ФЛ можно воспользоваться феноменологической формулой [A2]:

$$I(T) = I(0)[1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)]^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии деактивации,  $C_1$ ,  $C_2$  – константы, описывающие эффективность процессов с соответствующими энергиями.

Используя формулу (3.1) для аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности эрбиевой ФЛ от температуры нами были получены величины  $E_1$ ,  $E_2$  и  $C_1$ ,  $C_2$  для разных образцов (см. Табл.3.1). Видно, что для большинства образцов энергии  $E_1$  лежат в диапазоне 9-15 мэВ, в то время как величина энергии  $E_2$  существенно больше (70 - 150 мэВ). Отметим, что энергии  $E_1$  в пределах 1 мэВ одинаковы для центров одного типа и не зависят от условий получения образцов, в которых эти центры наблюдаются. В подтверждение этому рассмотрим рис. 3.32 а, где приведен ход температурных зависимостей сигнала ФЛ центров ED1 и Er-C, наблюдаемых в образцах, полученных при разных дозах имплантации (один из образцов, в том числе, дополнительно имплантировался кислородом). Как видно из рисунка, наклон участка температурных зависимостей в интервале от 20 до 80 К зависит от типа исследуемого центра. Наклон зависимостей одинаков для центра Er-C, наблюдаемого в разных образцах, и отличен для ED1 центра. Рассматривая участки зависимостей в высокотемпературной области ( $T > 80$  К) можно выделить следующую особенность. Наклон температурных зависимостей сигнала ФЛ в этом случае становится преимущественно зависящим от образца и не зависит от типа центра. Для иллюстрации этого рассмотрим зависимости, приведенные на рис. 3.32 б. На рисунке показан ход температурных зависимостей сигнала ФЛ разных типов оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , наблюдаемых в образце CZ-Si, имплантированном ионами Er с энергией 2 МэВ, доза имплантации  $8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Как видно, в интервале температур  $> 80$  К наклон температурных зависимостей, полученных для разных типов центров иона  $Er^{3+}$  фактически совпадает.

Физический смысл полученных энергий деактивации можно понять, рассматривая феноменологическую модель возбуждения ионов  $Er^{3+}$  через полупроводниковую матрицу (см. п.1.3). Предполагая, что такое возбуждение происходит вследствие передачи энергии экситонов, связанных на эрбиевом центре, энергия деактивации  $E_1$  в этом случае будет соответствовать энергии связи экситона. Коэффициент  $C_1$  может изменяться в пределах

нескольких порядков величин в разных образцах и зависит от наличия в образцах конкурирующих каналов захвата экситонов, в одном образце различие коэффициентов  $C_1$  для разных центров иона  $Er^{3+}$  определяется непосредственно параметрами самого центра, т.е. сечением захвата экситона и эффективностью процесса передачи энергии экситона иону  $Er^{3+}$  [A2]. Что касается второго процесса гашения сигнала ФЛ в интервале температур  $> 80$  К, то здесь очевидно, следует предполагать вовлеченность в процесс неких примесных и дефектных уровней, имеющихся в самом материале Si. Механизмом девозбуждения ионов  $Er^{3+}$  в данном случае может быть как механизм Оже-девозбуждения на примесях, так и механизм Оже-девозбуждения на свободных носителях заряда. В последнем случае процесс девозбуждения будет зависеть от энергии ионизации примесного/дефектного центра.

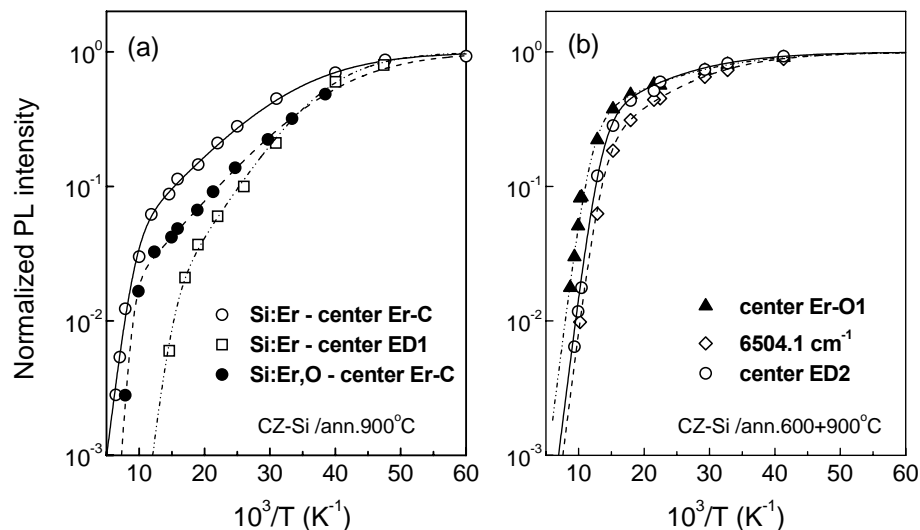


Рис. 3.32. а) построенные в координатах Аррениуса, температурные зависимости линий ФЛ центров Er-C и ED-1, измеренные в образцах CZ-Si:Er ( $E_{ionEr} = 2$  МэВ,  $D_{ionEr} = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  – открытые символы) и CZ-Si:Er:O, ( $E_{ionEr} = 2$  МэВ,  $D_{ionEr} = 8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $E_{ionO} = 285$  кэВ,  $D_{ionO} = 8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  – сплошные символы). Образцы отжигались при температуре  $900^\circ\text{C}$ , 30 минут. б) Температурные зависимости линий ФЛ центров иона  $Er^{3+}$ , доминирующих в образце CZ-Si:Er ( $E_{ionEr} = 2$  МэВ,  $D_{ionEr} = 8.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ), прошедшем двухстадийный отжиг при температуре  $600^\circ\text{C}$ , 30 мин и  $900^\circ\text{C}$ , 15 с. На обоих рисунках интенсивности сигналов ФЛ нормированы на единицу в области гелиевых температур, параметры экстраполирующих функций, построенных сплошными и пунктирными линиями на рисунках, приведены в Таблице 3.1.

Таким образом, процесс температурного гашения ФЛ редкоземельной примеси определяется механизмами термической диссоциации экситонов, связанных на оптически

активных центрах иона  $\text{Er}^{3+}$ , и процессами взаимодействия редкоземельной примеси с дефектами и примесными центрами кремниевой матрицы.

Таблица 3.2. Энергии деактивации ФЛ и константы взаимодействия, полученные для оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в структурах c-Si:Er. Данные при аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности сигнала ФЛ от температуры выражением вида  $I(T)=I(0)[1+C_1\exp(-E_1/kT)+C_2\exp(-E_2/kT)]^{-1}$  [A2]. Точность определения значений энергий ограничена систематической ошибкой измерения температуры. Максимальная ошибка в определении констант взаимодействия не превышает 20%.

Образец	Отжиг	Положение линии ( $\text{см}^{-1}$ )	Центр	$E_1$ (мэВ)	$C_1$	$E_2$ (мэВ)	$C_2$
Er: 2 МэВ, $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$	900°C 30 мин	6504.8	Er-C	10.0	55	80	$6 \times 10^4$
		6498.5	ED1	15.0	740	80	$6 \times 10^7$
Er: 2 МэВ, $8.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ O: 285 кэВ, $8.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$	900°C 30 мин	6504.8	Er-C	11.0	160	150	$3 \times 10^8$
Er: 2 МэВ, $8.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$	600°C 30 мин + 900°C 15 с	6507.5	Er-O1	8.7	6.5	78	$1.2 \times 10^5$
		6504.8	Er-C	10.0	18.8	78	$6 \times 10^5$
		6464.4	ED2	9.9	9	78	$5 \times 10^5$
		6504.1		10.5	18	78	$9 \times 10^5$
СМЛЭ (poly-Si:Er)	$T_{\text{gr}}=560^\circ\text{C}$	6502	Er-1	13.4	16.2	78	$4.6 \times 10^4$
		6508.8	$\text{SiO}_x\text{:Er}$	11	6.1	108	$1.4 \times 10^5$
СМЛЭ (poly-Si:Er)	$T_{\text{gr}}=600^\circ\text{C}$	6502	Er-1	13.4	16.2	78	$4.6 \times 10^4$
СМЛЭ (met-Er)	$T_{\text{gr}}=550^\circ\text{C}$	6494.8	C-related	10.8	7.4	68	$3.3 \times 10^4$

### 3.5. Выводы к Главе 3

Используя метод Фурье-спектроскопии высокого разрешения в спектрах низкотемпературной ФЛ слоев c-Si:Er, полученных методом ионной имплантации с последующим высокотемпературным отжигом, идентифицированы следующие основные типы оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ : 1) центр кубической симметрии Er-C, имеющий серию из 5 линий в спектре ФЛ; 2) кислород-содержащие центр иона  $\text{Er}^{3+}$ , центр Er-O1, аксиальной симметрии с 7 линиями в спектре и близкий к нему центр Er-O2; 3) низкосимметричные центры и комплексы иона  $\text{Er}^{3+}$  со структурными дефектами – центры ED, ED1, ED2; 4) центр иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$ -преципитатных включениях в кремнии. Изучено влияние примесного состава и структурных дефектов в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er на интенсивность сигнала эрбиевой ФЛ. Установлено, что солегирование примесями

фосфора и бора приводит к гашению сигнала ФЛ, что является следствием процессов Оже-девозбуждения редкоземельного иона. Выделен вклад в сигнал ФЛ ионно-имплантированных структур линий ФЛ дислокационной природы, отличающихся характерными температурными зависимостями и зависимостями от давления.

Исследованы люминесцентные свойства однородно и селективно легированных структур c-Si:Er, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. Исследованы оптически активные центры, вносящие преимущественный вклад в сигнал ФЛ эпитаксиальных слоев c-Si:Er, выращенных методом СМЛЭ, показаны условия их формирования в зависимости от условий эпитаксиального роста и последующей термообработки. Обнаружен и проанализирован новый оптически активный центр иона  $\text{Er}^{3+}$  – центр Er-1, характеризуемый сериями линий 6502, 6443, 6433, 6392, 6342, 6336, 6268 и  $6231 \text{ см}^{-1}$ , рассмотрена структура центра. Особенностью наблюдаемого центра Er-1 является предельно малая ширина линии ФЛ основного перехода ( $\leq 10 \text{ мкЭВ}$ ), что имеет принципиальное значение для создания лазера на c-Si:Er. Внутренняя квантовая эффективность структур c-Si:Er, полученных методом сублимационной МЛЭ превышает  $> 20\%$  при  $T=4.2 \text{ К}$ .

Показано, что периодические, селективно легированные структуры Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si характеризуются более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с однородно легированными слоями Si//Si:Er, что объясняется увеличением концентрации фотоносителей в нелегированных слоях кремния, способных участвовать в возбуждении редкоземельной примеси.

Установлено, что гашение ФЛ эрбиевых центров в интервале температур от 20 до 100 К обусловлено процессами термической деактивации экситонов, связанных на примеси Er. Энергия связи экситонов для разных оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  варьируется в диапазоне от 9 до 15 мЭВ. В области температур выше 100 К энергия деактивации эрбиевой фотолюминесценции составляет 70 - 150 мЭВ и зависит от условий формирования образцов.

## ГЛАВА 4. ПРИРОДА ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ИОНА $\text{Er}^{3+}$ В СТРУКТУРАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В данной главе представлены результаты исследований структур пористого кремния, легированных эрбием с применением двух разных методик: электролитического легирования и легирования из эрбий-содержащих золь-гель пленок. В работе рассмотрены люминесцентные свойства этих структур, обсуждается природа наблюдаемого сигнала ФЛ и особенности формирования оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в этих материалах. Особое внимание уделяется вопросу о структуре центра, ответственного за сигнал ФЛ при комнатной температуре, и его локализации в пористой матрице. Для выделения оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в слоях *por-Si:Er* в работе использована методика спектроскопии возбуждения фотолюминесценции.

### 4.1. Фотолюминесценция структур *por-Si* / эрбий-содержащие оксидные пленки, сформированные золь-гель методом

Как уже обсуждалось во 2-ой главе, легирование пористого кремния из эрбий-содержащих золь-гель пленок предполагает введение в поры материала пленок золь-гелей, содержащих легирующую примесь, и последующий процесс диффузии примеси в кремниевую матрицу при высокотемпературном отжиге. Рассматривая люминесцентные свойства этих структур, очевидно, следует учитывать особенности взаимодействия вводимых пленок с пористой матрицей, в частности, протекание химических реакций при термообработках, степень проникновения гелей в пористый слой, структурные изменения гелей и слоя, и их взаимное влияние в процессах отжига, и др. Основным здесь остается вопрос о местоположении редкоземельной примеси, вносящей вклад в сигнал фотолюминесценции, где, прежде всего, следует различать вклады ионов  $\text{Er}^{3+}$ , локализованных в пористой матрице и в самих эрбий-содержащих золь-гель пленках, трансформирующихся в процессах отжига в пленки ксерогеля и стекла.

В работе исследовались образцы *por-Si*/эрбий-содержащие пленки оксидов кремния (пленки силикагеля), титана и железа с содержанием эрбия 1 и 10 вес.%. Для сравнения рассмотрены также люминесцентные свойства порошков вводимых золь-гелей.

**ФЛ структур *por-Si*/эрбий-содержащие пленки силикагеля.** Типичные спектры ФЛ образцов *por-Si* / пленка силикагеля с 10%-ным содержанием примеси Er показаны на рис. 4.1. После нанесения пленок силикагеля образцы отжигались при температурах 950 и 1050°C. В спектрах наблюдается уширенная линия ФЛ с максимумом на длине волны

1.53 мкм и слабо выраженным плечом в диапазоне 1.56 мкм. В общем случае, по положению линии ФЛ и ее спектральным особенностям, наблюдаемый спектр можно было бы отнести к серии спектров иона  $\text{Er}^{3+}$  в оксиде кремния, что следовало ожидать, предполагая вклад в сигнал ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$ , локализованных в эрбий-содержащей пленке силикагеля. Однако, как видно из представленных на рисунке данных, похожие спектры наблюдаются и в образцах, обработанных в плавиковой кислоте, т.е. после удаления пленки. Более того, выполненные контрольные эксперименты показали, что в образцах, приготовленных по описанной выше методике, но не содержащих примесь Er в пленке силикагеля, спектр ФЛ близок по форме и интенсивности к спектрам образцов с эрбий-содержащими пленками (рис. 4.1, кривая d). Отсюда, можно предположить, что наблюдаемый сигнал на длине волны 1.53 мкм, скорее всего, имеет дислокационную природу и относится к серии линий дислокационной люминесценции (“D” серия на рис. 4.1), очевидно вызванной структурными нарушениями в подложке c-Si и/или крупных кристаллических включениях *por*-Si. Это подтверждают достаточно короткие времена спада сигнала ФЛ, полученные из кинетических измерений. Времена спада ФЛ, измеренные на длине волны 1.53 мкм при температуре 4.2 К не превышают 500 мкс (здесь 500 мкс – постоянная времени детектора), что значительно меньше времен излучательных переходов иона  $\text{Er}^{3+}$  в стеклах и матрицах оксида кремния (см. п.1.4).

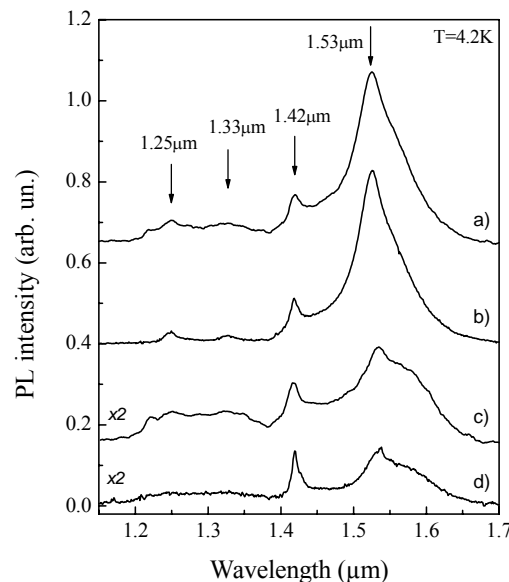


Рис. 4.1. Низкотемпературные спектры ФЛ образцов: а) образец *por*-Si / эрбий-содержащая пленка силикагеля, отожженный при  $T = 950^\circ\text{C}$ , 10 с; б) образец (а) после травления в HF; в) образец *por*-Si / эрбий-содержащая пленка силикагеля, отожженный при  $T = 1050^\circ\text{C}$ , 15 с; д) образец *por*-Si / пленка силикагеля, отожженный при  $1050^\circ\text{C}$ , 15 с. Стрелками на рисунке показано положение линий серии дислокационной люминесценции (“D” серия в кремнии [136,140]).



Дополнительным подтверждением дислокационной природы ФЛ, наблюдаемой в образцах *por-Si* / эрбий-содержащая пленка силикагеля, является характерный ход температурной зависимости сигнала ФЛ. Изменение спектра ФЛ с увеличением температуры показано на рис. 4.2а (приведены данные для образца, отожженного при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 10 с, см. также рис. 4.1). Как видно из рисунка, с увеличением температуры положение линии ФЛ нелинейно смещается в длинноволновую область спектра. Энергетически максимум смещается на -5.5 мэВ при увеличении температуры от 4.2 до 180 К (см. вставку на рисунке) и хорошо коррелирует с изменением ширины запрещенной зоны кремния, где нелинейный ход зависимости в диапазоне температур  $\sim 50$  К объясняется изменением коэффициента теплового расширения материала. Аналогичный ход зависимостей наблюдался для линий дислокационной ФЛ в кремнии и в общем случае может быть описан выражением вида:

$$\Delta E(T) = \Delta E_{\text{Si gap}}(T) + 0.5 \cdot \Delta E_D(T) + \Delta E_{\text{therm exp}}(T), \quad (4.1)$$

где  $\Delta E_{\text{Si gap}}(T)$  – температурная зависимость ширины запрещенной зоны кремния,  $\Delta E_D(T)$  – изменения ширины линии ФЛ, наблюдаемое в эксперименте,  $\Delta E_{\text{therm exp}}$  – изменение положения линии, вызванное изменением коэффициента теплового расширения кремния

$$\Delta E_{\text{therm.exp}}(T) = -3B(\partial E_g / \partial p)_T \int_0^T \alpha(T) dT, \quad B = 9.8 \cdot 10^{10} \text{ Па}, \quad (\partial E_g / \partial p)_T - \text{коэффициент}$$

гидростатического давления,  $\alpha(T)$  - коэффициент теплового расширения [141].

Наблюдаемая температурная зависимость интенсивности сигнала ФЛ образца *por-Si* / эрбий-содержащая пленка силикагеля носит экспоненциальный характер с двумя энергиями деактивации 71 и 18 мэВ (см. рис. 4.2b).

Можно рассмотреть несколько причин, вызывающих структурные нарушения пористого кремния и, как следствие, преобладание в исследованных образцах серий линий дислокационной люминесценции. Прежде всего, структурные нарушения могут быть вызваны напряжениями, возникающими в пористой матрице в результате высокотемпературного отжига, и являться следствием разных коэффициентов теплового расширения введенной пленки золь-геля и пористого кремния. Другая причина может быть связана с проблемами формирования самого пористого слоя, т.е. с формированием сетки дислокаций в процессе травления (например, если имеет место отслаивание пористого слоя) и ее последующей реконструкцией при отжиге. Приведенные данные не позволяют однозначно выделить на фоне интенсивной дислокационной люминесценции отклик, связанный с редкоземельной примесью. Отметим, что аналогичные спектры ФЛ

(включая ярко выраженный отклик в диапазоне длин волн 1.3 мкм, см. рис. 4.1) в слоях *por-Si*, легированных из эрбий-содержащих золь-гель пленок, наблюдали, в том числе, и авторы работы [86], и здесь представляется не вполне обоснованной рассмотренная авторами трактовка наблюдаемого сигнала ФЛ на длине волны 1.53 мкм как связанного исключительно с редкоземельной примесью. В тоже время, сообщения авторов о наблюдении сигнала ФЛ при комнатной температуре и наблюдаемое уменьшение сигнала ФЛ после травли эрбий-содержащего слоя, очевидно, указывают на то, что вклад дислокационной люминесценции в этих структурах был не столь существенен, как в нашем случае. Тем не менее, проведенные исследования показывают необходимость разделения вкладов в люминесцентный отклик структур, легированных из эрбий-содержащих золь-гель пленок, сигнала ФЛ, связанного с редкоземельной примесью, и люминесценции, имеющей дислокационную природу. Выделение последней возможно из анализа температурной зависимости ФЛ.

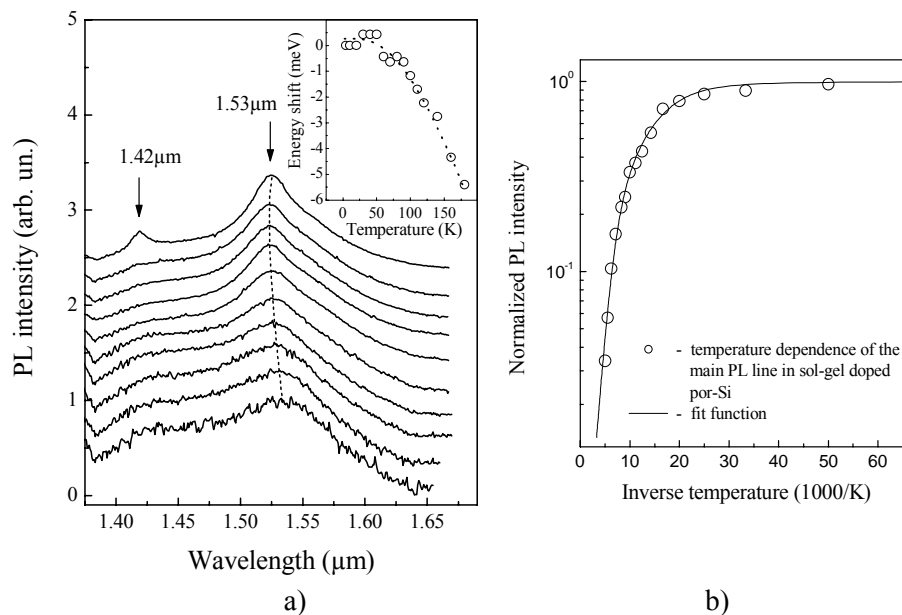


Рис. 4.2. (а) Спектры ФЛ образца *por-Si* / эрбий-содержащая пленка силикагеля, измеренные в диапазоне температур от 4.2 К (верхний спектр на рисунке) до 160 К (нижний спектр). Для удобства анализа все зависимости нормированы на интенсивность сигнала ФЛ при  $T = 4.2$  К, фактор скалирования последнего спектра равен 16. На вставке к рисунку приведена зависимость энергетического положения линии ФЛ на длине волны 1.53 мкм ( $T=4.2$  К) от температуры. (б) Зависимость интенсивности сигнала ФЛ образца *por-Si* / эрбий-содержащая пленка силикагеля от температуры. Сплошной линией на рисунке приведена экстраполирующая функция:  $f = 1/(1+1 \cdot 10^3 \cdot \exp(-71 \text{meV}/kT)+14 \cdot \exp(-18 \text{meV}/kT))$ .

**ФЛ структур *por-Si*/эрбий-содержащие пленки оксидов титана и железа.**  
 Наиболее перспективными с точки зрения создания структур *por-Si*/эрбий-содержащие

золь-гель пленки, интенсивно излучающих в диапазоне 1.54 мкм, оказались пленки оксидов титана и железа. Спектры ФЛ этих образцов приведены на рис. 4.3. Сигнал ФЛ в этом случае более чем на порядок величины превышал сигнал ФЛ в образцах с пленками силикагеля. Заметим, что аналогичное соотношение сигналов наблюдалось и при исследовании порошков этих золь-гелей (рассматривались порошки с одинаковым содержанием Er). Как видно из рисунка, сигнал ФЛ образцов с эрбий-содержащими пленками золь-гелей оксидов титана (рис. 4.3a) и железа (рис. 4.3b) представлен сериями узких линий в диапазоне 1.54 мкм, однозначно указывающих на их принадлежность оптически активным центрам иона  $Er^{3+}$ . Более того, тонкая структура наблюдаемых спектров свидетельствует о кристаллическом окружении редкоземельной примеси с различной симметрией кристаллического поля (см. п.1.2). Здесь следует ответить на вопрос о местоположении редкоземельной примеси. Проведенные контрольные измерения порошков, приготовленных из золь-гелей, использованных при легировании, показали, что наблюдаемые спектры не связаны с пористой матрицей. В качестве примера на рис. 4.4 приведен спектр порошка эрбий-содержащего золь-геля оксида титана, измеренный при  $T = 4.2$  К (верхний спектр на рисунке). Как видно, в приведенном спектре наблюдаются те же серии линий ФЛ, что и в образце *por-Si*/эрбий-содержащая пленка оксида (рис. 4.3a) при несколько различном соотношении их интенсивностей. Дополнительным подтверждением локализации редкоземельной примеси в пленке золь-геля является тот факт, что после стравливания эрбий-содержащей пленки сигнал ФЛ в диапазоне 1.54 мкм полностью пропал (наблюдался лишь слабый отклик дислокационной природы). Возможным объяснением наблюдаемой тонкой структуры спектров ФЛ, свидетельствующей о кристаллическом окружении редкоземельной примеси, является локализация примеси в кристаллических включениях металлоксидов. Действительно, результаты проведенного рентгеноструктурного анализа, в частности методом малоуглового рассеяния, показали, что рассматриваемые эрбий-содержащие пленки, сформированные золь-гель методом в матрице *por-Si* (это относится, в том числе, и к порошкам золь-гелей), представляют собой многокомпонентные среды с кристаллическими включениями фаз металлоксидов. Так, в эрбий-содержащих пленках оксида титана имеют место кристаллические включения фаз анатаза и рутила с размером зерен  $\sim 20$  нм. Очевидно, в пленках оксида железа следует ожидать наличие характерной фазы гематита с кристаллической решеткой тригональной симметрии.

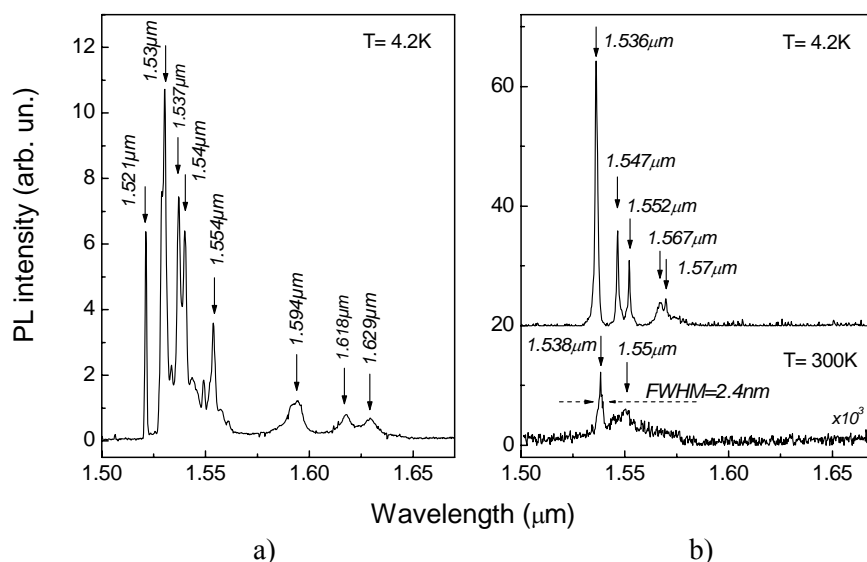


Рис. 4.3. Спектральные зависимости сигнала ФЛ образцов *por*-Si с золь-гель пленками разного состава: а)- пленка оксида титана  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  (с 10%-ным содержанием Er) и б)- пленка оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Er}$  (10 вес.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  / 90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). После нанесения золь-гель пленок, образцы отжигались при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 15 с (образцы а) и при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 15 мин (образцы б).

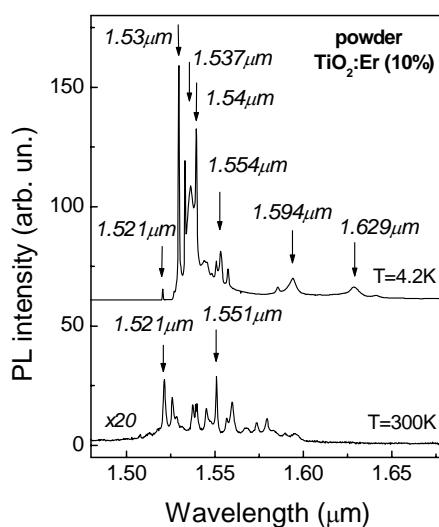


Рис. 4.4. Спектральные зависимости ФЛ порошка золь-геля оксида титана с 10% содержанием Er. Зависимости измерены при температурах 4.2 и 300 К, длина волны возбуждения – 514.5 нм.

Таким образом, хотя исследованные структуры и представляют несомненный интерес с точки зрения дальнейших применений (здесь речь идет о возможности получения этим методом интенсивно излучающих структур, в том числе, структур с тонкой структурой спектра ФЛ при комнатной температуре, как это показано, например, на рис. 4.3), в структурах этого типа не удается выделить сколько-нибудь заметного взаимодействия редкоземельной примеси с кремниевой матрицей. В спектрах не наблюдается сигнала,

который можно было бы связать с редкоземельной примесью, локализованной в слое пористого кремния. В этом плане структуры *por-Si:Er*, полученные методом легирования из эрбий-содержащих золь-гель пленок, разительно отличаются от структур, легированных электролитическим методом. Результаты исследований последних приводятся в следующих разделах.

#### **4.2. Фотолюминесцентные свойства слоев *por-Si:Er*, полученных методом электролитического легирования**

Типичные спектры низкотемпературной ФЛ образцов *por-Si:Er*, полученных методом электролитического легирования (см. п.2.3), приведены на рис. 4.5. В видимом и ближнем ИК диапазонах (диапазон длин волн  $0.65 \div 0.9$  мкм) в спектрах наблюдается широкая полоса ФЛ, связываемая обычно с излучательной рекомбинацией экситонов в нанокристаллических включениях кремния. Учитывая спектральное положение полосы, размеры нанокристаллических включений составляют  $\sim 1 - 3$  нм (см. п.1.4). В интересующем нас диапазоне длин волн 1.54 мкм спектр ФЛ представлен линиями 1.539 мкм, 1.545 мкм и 1.548 мкм, где наиболее интенсивной при  $T=4.2$  К является линия с максимумом на длине волны 1.548 мкм, определяемая ширина этой линии на полувысоте составляет  $\sim 12$  Å. По сравнению с ней по крайней мере в три раза уширена вторая по интенсивности линия ФЛ с максимумом на длине волны 1.539 мкм (ширина линии на полувысоте  $\sim 36$  Å). Характерная структурированность спектра позволяет связать наблюдаемый сигнал ФЛ с оптически активной примесью эрбия. Заметим, что сигнал ФЛ структур не претерпевал значительной деградации с течением времени. Проведенные контрольные измерения ФЛ спустя три месяца после изготовления структур показали лишь небольшие (в пределах ошибки измерений) изменения в интенсивности сигнала.

Полученные результаты исследований температурных зависимостей сигнала ФЛ указывают на различную природу оптически активных центров редкоземельной примеси, вовлеченных в люминесцентный отклик в диапазоне 1.54 мкм. Эволюция спектров ФЛ в интервале температур от 4.2 до 360 К и зависимости интенсивности сигнала ФЛ основных линий (1.548 мкм и 1.539 мкм) от температуры приведены на рис. 4.6. Как видно из рисунка, с увеличением температуры наблюдается резкое уменьшение интенсивности и практически полное гашение (при  $T > 60$  К) сигнала ФЛ линии с максимумом на длине волны 1.548 мкм. При этом сигнал второй линии в спектре ФЛ (линия 1.539 мкм) сохраняет относительную стабильность, уменьшаясь примерно в 8 раз при увеличении температуры от 4.2 до 360 К.

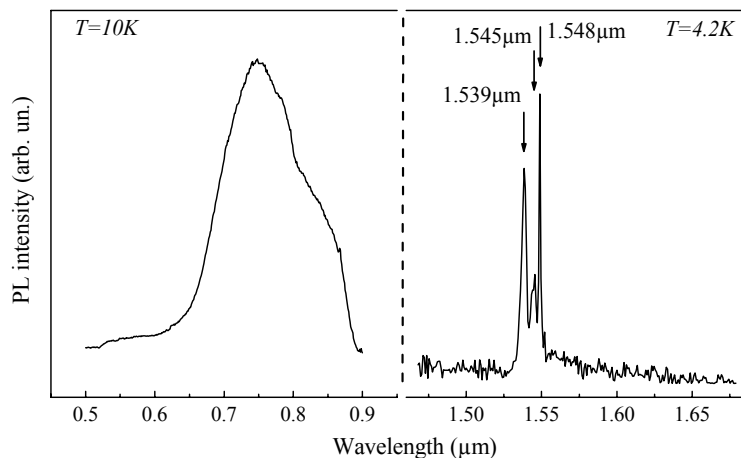


Рис. 4.5. Низкотемпературные ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) спектры ФЛ образца *por-Si:Er*, легированного электролитическим методом. На левом рисунке показан спектр, детектируемый в видимом диапазоне, на правом - сигнал ФЛ в области 1.54 мкм. Стрелками на рисунке показаны линии ФЛ, связываемые с излучательными переходами в 4f оболочке иона  $\text{Er}^{3+}$  (переходы  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Измерения проводились с возбуждением на длине волны 514.5 нм.

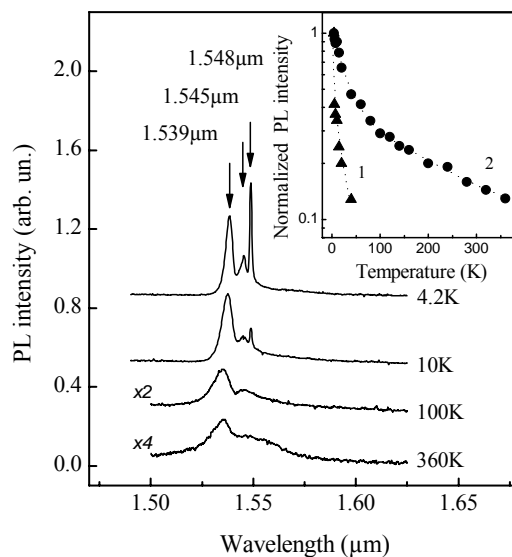


Рис. 4.6. Спектральные зависимости ФЛ *por-Si:Er*, измеренные при возбуждении на длине волны 514.5 нм в температурном интервале 4.2 ÷ 360 К. На вставке показаны нормированные на единицу температурные зависимости интенсивности сигнала ФЛ линий: 1- 1.548 мкм, 2- 1.539 мкм. Для наглядности, приведенные на рисунке спектры ФЛ при  $T = 100 \text{ K}$  и  $T = 360 \text{ K}$  умножены на коэффициенты 2 и 4, соответственно.

Как уже говорилось, наблюдаемое температурное поведение линий ФЛ естественно связать с принадлежностью этих линий двум разным оптически активным центрам иона  $\text{Er}^{3+}$ . О локализации этих центров в слое пористого кремния свидетельствуют проведенные нами эксперименты со стравливанием слоя. При постепенном стравливании

пористого слоя и уменьшении его толщины примерно на 1.5 мкм (начальная толщина слоя 2 мкм) наблюдалось уменьшение сигнала ФЛ обсуждаемых линий в диапазоне длин волн 1.54 мкм, и при максимальных толщинах стравленного слоя сигнал ФЛ фактически не детектировался.

Как показали результаты исследований, интенсивность линий в спектрах ФЛ при  $T = 4.2$  К линейно зависит от мощности возбуждающего излучения вплоть до мощностей  $\sim 200$  мВт (плотность мощности  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup>, см. рис. 4.7). При больших интенсивностях возбуждения для линий ФЛ на разных длинах волн наблюдается либо немонотонная зависимость, либо выход интенсивности сигнала ФЛ на стационарное значение. Наблюдаемое насыщение сигнала ФЛ может быть объяснено ограниченным числом оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , возбуждаемых в пористой матрице. Однако полученные экспериментальные зависимости не описываются стандартной зависимостью сигнала ФЛ с насыщением, получаемой из решения стационарного уравнения для концентрации возбужденных ионов  $\text{Er}$  (см. аппроксимацию экспериментальных зависимостей на рис. 4.7). Очевидно, для полноты описания экспериментальных данных в данном случае необходимо учесть также процессы девозбуждения редкоземельной примеси, активируемые при высоких интенсивностях накачки (см. пп.1.3,1.4). Такие процессы, равно как и вызванный оптическим возбуждением нагрев образца, могут приводить, в том числе, и к спаду сигнала ФЛ, как это наблюдается для линий ФЛ 1.545 и 1.548 мкм (рис. 4.7). Различие в зависимостях интенсивности сигнала ФЛ от уровня возбуждения, наблюдаемое для линий 1.539 и 1.548 мкм, подтверждает высказанное выше утверждение о разной природе оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , вовлеченных в люминесцентный отклик. Можно предположить, что наблюдаемые различия, в том числе, и в температурных зависимостях сигнала ФЛ линий 1.539 и 1.548 мкм (см. рис. 4.6), свидетельствуют о разной степени взаимодействия редкоземельных ионов с полупроводниковой кремниевой матрицей, т.е., вероятно, свидетельствуют о разной локализации центров редкоземельного иона в матрице пористого кремния.

Дополнительную информацию о природе наблюдаемых центров дает анализ кинетики ФЛ. Результаты проведенных исследований показали, что линии ФЛ на длинах волн 1.548 мкм и 1.539 мкм характеризуются различными временами релаксации - 2.8 мс и 4 мс ( $T = 4.2$  К), соответственно, что также подтверждает их принадлежность разным оптически активным центрам. Полученные времена типичны для редкоземельных ионов в диэлектрических матрицах, например, как уже упоминалось в разделе 1.4, времена релаксации иона  $\text{Er}$  в оксидах кремния составляют  $\sim 3 - 5$  мс, и в данном случае сложно

сделать вывод о действительной локализации наблюдаемых нами центров. Здесь следует учитывать как возможность локализации центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в слое окисла на поверхности пористого кремния, в аморфном приповерхностном слое пористого материала, а также в самой кремниевой матрице, т.е. в наноразмерных включениях и волокнах пористого кремния. Ответ на этот вопрос может быть получен из анализа спектроскопии возбуждения ФЛ (ВФЛ) наблюдаемых центров. Результаты этих исследований приводятся в следующем разделе.

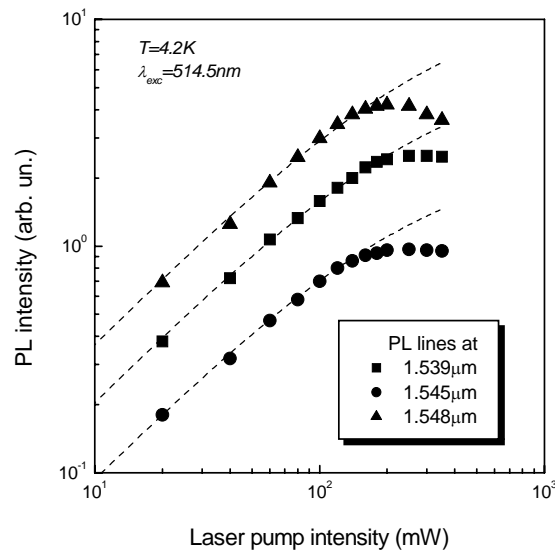


Рис. 4.7. Зависимости интенсивности сигнала ФЛ от мощности возбуждения, измеренные для наблюдаемых в *por*-Si:Er линий фотолуминесценции на длинах волн 1.5386, 1.5454 и 1.5386 мкм. Пунктирными линиями на рисунке приведены экстраполирующие функции  $I_{PL} = a \cdot b \cdot P / (1 + b \cdot P)$ , где  $P$  – мощность возбуждающего излучения,  $a$  и  $b$  – параметры. Для верхней, средней и нижней кривой параметры  $a$  и  $b$  равны, соответственно:  $a=12.6$ ,  $b=3 \cdot 10^{-2}$ ;  $a=6.2$ ,  $b=3.4 \cdot 10^{-2}$ ;  $a=2.55$ ,  $b=3.8 \cdot 10^{-2}$ .

### 4.3. Спектроскопия возбуждения фотолуминесценции слоев *por*-Si:Er

Спектры возбуждения, измеренные для наблюдаемых в *por*-Si:Er линий ФЛ 1.548 мкм, 1.545 мкм и 1.539 мкм приведены на рис. 4.8 (зависимости  $a$ ,  $b$  и  $c$ , соответственно). Как видно из рисунка, для линии ФЛ с длиной волны излучающего перехода 1.548 мкм характерна тонкая, линейчатая структура спектров возбуждения с сериями нескольких линий в диапазонах длин волн  $780 \div 820$  нм и  $960 \div 1000$  нм (кривая а). Выбранные диапазоны энергетически соответствуют внутриатомным переходам  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  (см. п.1.1). В данном случае тонкая структура линий в спектрах возбуждения отражает структуру расщепления энергетических уровней мультиплетов  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  наблюдаемого редкоземельного центра (при низких температурах можно



пренебречь заселенностью возбужденных уровней мультиплета  $^4I_{15/2}$ ). Как показывают результаты исследований, для центра, ответственного за сигнал ФЛ на длине волны 1.548 мкм, структура уровней расщепления редкоземельного иона представлена 5 уровнями в спектре расщепления мультиплета  $^4I_{9/2}$  с энергиями 112.7 см<sup>-1</sup>; 76.2 см<sup>-1</sup>; 65.1 см<sup>-1</sup>; 28.2 см<sup>-1</sup> и 6 уровнями в спектре расщепления мультиплета  $^4I_{11/2}$  с энергиями 21.8 см<sup>-1</sup>; 28.2 см<sup>-1</sup>; 18.9 см<sup>-1</sup>; 99.7 см<sup>-1</sup>; 17.2 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемая структура спектров возбуждения свидетельствует о кристаллическом окружении редкоземельного иона, внедрении его в кристаллическую матрицу с симметрией поля ниже кубической. Последнее следует из анализа расщепления мультиплетов  $^4I_{9/2}$  и  $^4I_{11/2}$ . Для случая кубической симметрии следовало ожидать, соответственно, 3 и 4 уровня в спектрах расщепления (см. п.1.2). Заметим, что спектры возбуждения, полученные для линии ФЛ с длиной волны 1.545 мкм (зависимости b на рис. 4.8), практически полностью повторяют спектры возбуждения линии 1.548 мкм, что свидетельствует об их принадлежности одному оптически активному центру иона Er<sup>3+</sup> (наблюдаемые линии ФЛ отражают структуру расщепления мультиплета  $^4I_{15/2}$ ).

Полученные данные: наблюдения спектров возбуждения мультиплетов  $^4I_{9/2}$  и  $^4I_{11/2}$  и наличие ярко выраженной тонкой структуры спектров ВФЛ, отражающей кристаллическую симметрию центра, все это позволяет сделать вывод о локализации наблюдаемого центра иона Er<sup>3+</sup> в матрице широкозонного материала, а именно в нанокристаллических включениях *por*-Si. Локализация в матрице широкозонного материала (с шириной запрещенной зоны, превышающей энергии переходов  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) является необходимым условием для наблюдения спектров возбуждения мультиплетов  $^4I_{9/2}$  и  $^4I_{11/2}$ . Как уже обсуждалось в Главе 1 (см. п.1.3), в матрице монокристаллического кремния с шириной запрещенной зоны 1.17 эВ преимущественным является механизм возбуждения мультиплета  $^4I_{13/2}$  иона Er<sup>3+</sup>, опосредованный генерацией носителей заряда в объемном материале с последующей передачей их энергии редкоземельному иону. В этом случае спектры возбуждения ФЛ практически повторяют ход зависимости коэффициента поглощения c-Si.

Принципиально отличаются от рассмотренных выше данные спектроскопии возбуждения, полученные для линии ФЛ с длиной волны 1.539 мкм. Для этой линии наблюдаются неоднородно уширенные спектры возбуждения со слабо различимыми переходами между отдельными штарковскими уровнями эрбиевых мультиплетов, как показано на рис. 4.8 (зависимости c). В частности, слабую структурированность спектров

можно наблюдать в низкоэнергетической области спектров возбуждения, где выделяются 4 пика с максимумами на длинах волн 964.1, 970.8, 974.6 и 978 нм. Неоднородное уширение спектров (в том числе и спектров ФЛ) и их слабая структурированность, очевидно, вызваны аморфным окружением редкоземельного иона, т.е. отсутствием симметрии дальнего порядка. Характер спектров возбуждения, наблюдаемый для люминесцентной линии на длине волны 1.539 мкм является типичным для центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в аморфных матрицах, в частности наблюдается для центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в матрицах стекла. Действительно, спектры возбуждения ФЛ, измеренные в образце кварцевого стекла, легированного Er (зависимость d на рис. 4.8), весьма схожи с рассматриваемыми нами спектрами центра иона  $\text{Er}^{3+}$  в пористом кремнии, что позволяет сделать вывод о локализации наблюдаемого центра в  $\text{SiO}_2$  окружении. Заметим, что максимальный сигнал ФЛ этого центра мы наблюдали в образцах, отожженных в кислород-содержащей атмосфере.

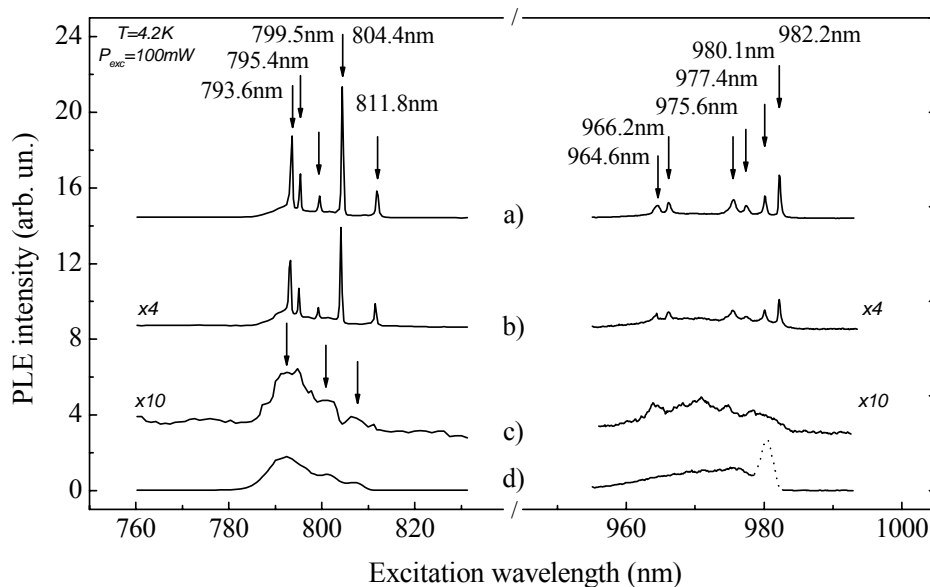


Рис. 4.8. Спектры возбуждения ФЛ центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в образцах *por*-Si:Er (зависимости a-c) и кварцевого стекла (зависимость d). Зависимости получены для линий ФЛ: a - 1.548 мкм, b - 1.545 мкм, c - 1.539 мкм. Для наглядности, спектры b и c на рисунке умножены на коэффициенты 4 и 10. Пунктирной линией в зависимости d выделен сигнал, связываемый с неконтролируемой примесью Yb в кварцевом стекле.

Для выяснения механизма возбуждения рассмотренных выше оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  представляется важным проанализировать зависимость интенсивности их линий ФЛ от длины волны возбуждающего излучения. Такие данные приведены на рис. 4.9. Как видно из рисунка, для центра с линиями ФЛ 1.545 и 1.548 мкм имеет место

резкий рост интенсивности сигнала при резонансном, или близком к резонансному, возбуждении. В то же время, широкая линия ФЛ наблюдаемого центра в SiO<sub>2</sub> окружении менее чувствительна к длине волны возбуждающего излучения и показывает лишь слабый рост интенсивности сигнала с уменьшением длины волны. Очевидно, эти данные свидетельствуют о преимущественно прямом оптическом возбуждении центра, ответственного за линии ФЛ 1.545 и 1.548 мкм, что может быть объяснено малыми размерами кремниевых нанокристаллитов (менее 2 нм), в которых он локализован. В этом случае, вследствие значительной ширины запрещенной зоны может оказаться не эффективным механизм возбуждения ионов Er<sup>3+</sup>, опосредованный передачей энергии через полупроводниковую матрицу. С другой стороны, возбуждение ионов центра в SiO<sub>2</sub> окружении, по-видимому, может происходить как вследствие передачи энергии от полупроводниковой матрицы по механизму Ферстера-Декстера, так и вследствие Оже процесса (см. п.1.4). Для эффективной реализации такого непрямого возбуждения размеры SiO<sub>2</sub> включений, в которых локализован редкоземельный ион, очевидно должны быть достаточно малы (1-2 нм). Кроме того, указанная фаза SiO<sub>2</sub> может быть локализована в форме аморфной пленки на поверхности кремниевых нанокристаллитов. Используемая технология получения образцов, сформированных на основе микропористого кремния, высокая температура и малая длительность отжига допускают оба предложенных варианта рассматриваемых нами эрбиевых центров. Действительно, используемая методика получения образцов могла привести к коалесценции исходной пористой структуры с формированием плотно упакованной системы окисленных кремниевых нанокристаллитов с внедренными в них ионами Er<sup>3+</sup> и SiO<sub>2</sub> кластерами [84].

Приведем результаты исследований температурных зависимостей сигнала ФЛ в условиях резонансного и нерезонансного возбуждений (рис. 4.10). Как видно из рисунка, резкое температурное гашение линии ФЛ на длине волны 1.548 мкм характерно как для резонансного, так и нерезонансного возбуждений центра, что может объясняться процессами безизлучательной деактивации ионов Er<sup>3+</sup> вследствие передачи их энергии дефектам, локализованным на поверхности кремниевых нанокристаллитов. Температурная зависимость гашения эрбиевой ФЛ в этом случае объясняется температурным изменением населенности состояний дефектов. Наблюдаемые энергии активации температурного гашения ФЛ указывают на достаточно малые энергии ионизации дефектных состояний. Отметим, что в ряде образцов *por*-Si:Er с поверхностью, предварительно пассивированной в атмосфере водорода, наблюдалось увеличение

температуры гашения ФЛ вплоть до 150 К, что подтверждает высказанное предположение о роли дефектов в температурном гашении ФЛ рассматриваемых центров.

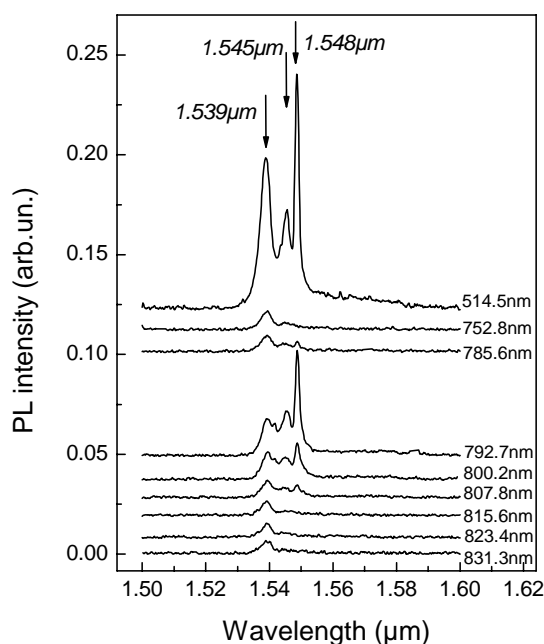


Рис. 4.9. Низкотемпературные спектры ФЛ образца *por-Si:Er*, полученные при межзонном ( $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ нм}$ ) и селективном ( $\lambda_{\text{exc}} = 752.8 \dots 831.3 \text{ нм}$ ) возбуждении. Длина волны возбуждения для каждого спектра указана на рисунке. Во всех случаях мощность возбуждающего излучения составляла 100 мВт.

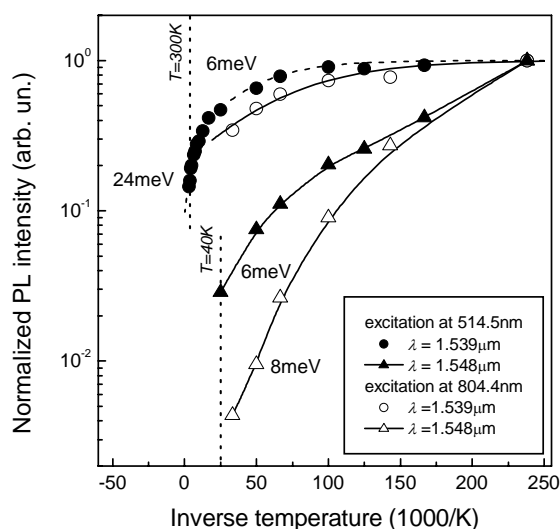


Рис. 4.10. Температурные зависимости сигнала ФЛ оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в *por-Si:Er*, измеренные в условиях межзонного (сплошные символы) и селективного (открытые символы) возбуждений. Пунктиром на рисунке приведена функция, экстраполирующая температурную зависимость линии ФЛ 1.539 мкм:  $f = 1/(1 + 6.8 \cdot \exp(-24 \text{ мэВ}/kT) + 0.54 \cdot \exp(-5.6 \text{ мэВ}/kT))$ . При  $T = 4.2 \text{ К}$  абсолютные значения сигнала ФЛ нормированы на единицу.

В отличие от рассмотренного выше центра, для центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_2$  окружении, характеризуемых линией ФЛ на длине волны 1.539 мкм, стабильный сигнал ФЛ вплоть до комнатной температуры наблюдался, в том числе, и в условиях резонансного возбуждения. Несколько большее температурное гашение, наблюдаемое в условиях резонансного возбуждения, очевидно, может быть также связано с процессами деактивации иона  $\text{Er}^{3+}$  с участием состояний дефектов, как это рассматривалось выше. Данное предположение согласуется с близостью энергий активации гашения ФЛ двух центров, как показано на рис. 4.10. Для нерезонансного возбуждения, когда доминирует передача энергии через полупроводниковую матрицу, указанные состояния дефектов могут быть вовлечены в процесс возбуждения редкоземельного иона, что, соответственно приведет к ослаблению температурного гашения ФЛ.

Для воссоздания полной картины энергетической структуры выделенных центров и определения, кроме рассмотренных выше мультиплетов  $^4\text{I}_{9/2}$  и  $^4\text{I}_{11/2}$ , также уровней мультиплета  $^4\text{I}_{15/2}$  были проведены исследования ФЛ центров при дискретном, резонансном возбуждении (спектроскопия ФЛ с селективным возбуждением, см. рис. 4.11). Здесь интерес представляет энергетическая структура центра в нанокристаллических включениях в *por*-Si. В условиях резонансного возбуждения кроме наблюдаемых линий ФЛ на длинах волн 1.548 мкм и 1.545 мкм в спектре этого центра удается выделить дополнительные компоненты 1.555 мкм и 1.565 мкм (рис. 4.11). Соответственно, имея ввиду, что данная серия линий связана с переходами с основного состояния мультиплета  $^4\text{I}_{13/2}$  (условие низких температур) на уровни мультиплетов  $^4\text{I}_{15/2}$ , можно определить положение этих уровней в спектре расщепления мультиплета  $^4\text{I}_{15/2}$  ( $13.35 \text{ см}^{-1}$ ,  $39.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $81.02 \text{ см}^{-1}$ ) и энергию основного перехода  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} - 6470.8 \text{ см}^{-1}$ . Интересно, что центр с аналогичным соотношением интенсивностей линий ФЛ и их положением в спектре наблюдался ранее в *c*-Si [142] и соединениях  $\text{A}_3\text{B}_5$  [143,144], однако был интерпретирован как центр кубической симметрии.

Проведенный выше анализ спектров ФЛ и возбуждения ФЛ позволяет воссоздать энергетическую структуру уровней обнаруженного нами центра иона  $\text{Er}^{3+}$ , локализованного в нанокристаллических включениях в *por*-Si. Диаграмма энергетических уровней мультиплетов этого центра приведена на рис. 4.12. Отметим, что из ожидаемых (для центра с симметрией ниже кубической) 8 уровней мультиплета  $^4\text{I}_{15/2}$  и, соответственно, 8 линий в спектрах ФЛ удается идентифицировать лишь 4 (не зарегистрированные уровни отмечены на рисунке пунктиром), что, очевидно, связано с особенностями микроструктуры центра. Особенностью этого центра является также

сравнительно слабая интенсивность линии ФЛ основного перехода  $6470.8 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4.11).

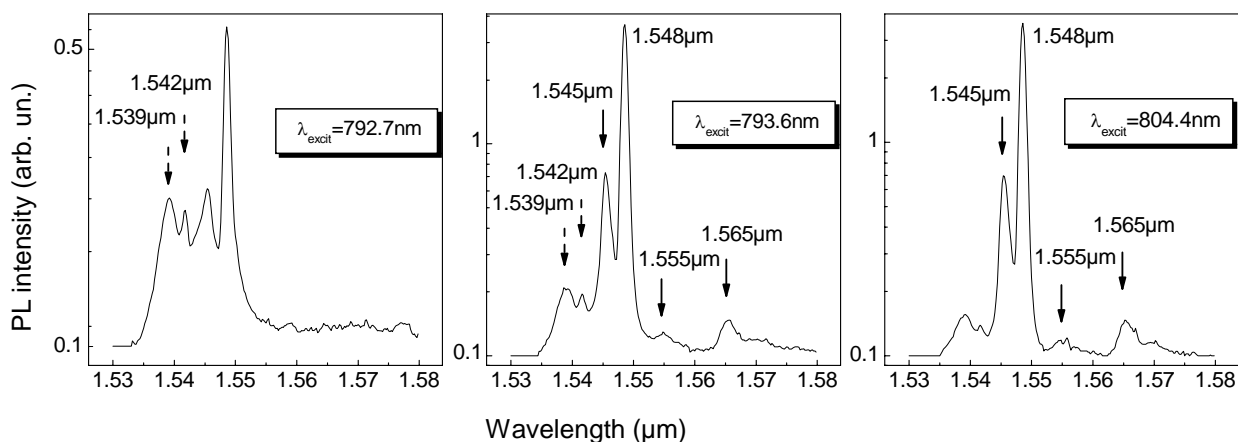


Рис. 4.11. Спектры ФЛ центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в *por*-Si:Er, измеренные при селективном возбуждении на длинах волн  $\lambda_{\text{exc}} = 792.7 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 793.6 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{exc}} = 804.4 \text{ нм}$  (см. рис. 4.8). Температура измерений  $4.2 \text{ К}$ .

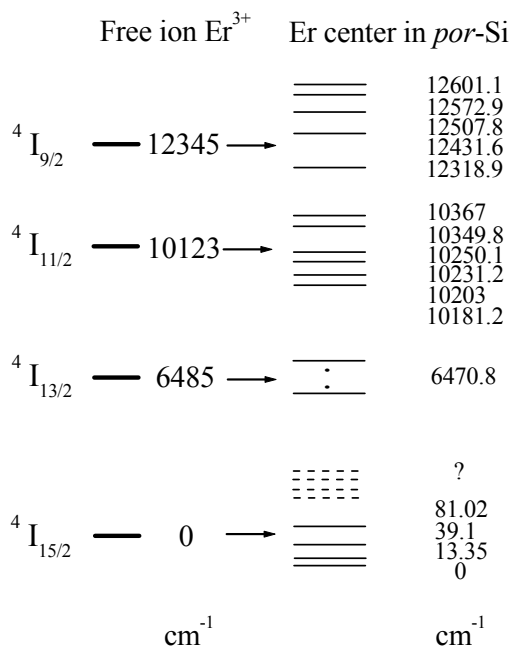


Рис. 4.12. Диаграмма энергетических уровней оптически активного центра иона  $\text{Er}^{3+}$  в нанокристаллических включениях в пористом кремнии. В левой части рисунка приведено энергетическое положение  ${}^4 I$  мультиплетов свободного иона.

#### 4.4. Выводы к Главе 4

Таким образом, характерными особенностями образцов *por*-Si:Er, полученных методом нанесения эрбий-содержащих золь-гель пленок, являются: преобладание в спектрах их ФЛ отклика дислокационной природы с максимумом на длине волны

1.53 мкм, а также наблюдаемая эффективность, с люминесцентной точки зрения, самих пленок золь-гелей, используемых для легирования пористого материала. Интенсивный сигнал ФЛ, связанный с примесью Er, наблюдаемый в образцах *por-Si*/эрбий-содержащие золь-гель пленки оксидов титана и железа, связан с излучательными переходами ионов  $Er^{3+}$ , локализованных в нановключениях металлоксидов и не взаимодействующих с пористой матрицей.

В образцах *por-Si:Er*, легированных электролитическим методом, показано формирование двух типов оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , представленных в спектрах низкотемпературной ФЛ основными линиями с максимумами на длинах волн 1.548 и 1.539 мкм. Проведенные исследования ФЛ и спектроскопии возбуждения ФЛ позволяют выделить, два типа оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ , различающихся местоположением редкоземельной примеси в пористой матрице, а именно: а) центр, локализованный в нанокристаллических включениях (волокнах) пористого материала и б) центр, локализованный в приповерхностном, оксидном слое пористого кремния. Из анализа энергетической структуры штарковских уровней расщепления мультиплетов  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  и  $^4I_{15/2}$  можно сделать вывод об аксиальной симметрии первого центра. Наблюдаемый в исследованных образцах интенсивный сигнал ФЛ в высокотемпературном диапазоне, вплоть до 360 К обусловлен ионами  $Er^{3+}$ , локализованными в приповерхностном, оксидном слое *por-Si*.

Отметим, что указанные центры существенно отличаются от ионов Er в структурах кремниевых нанокристаллов в  $SiO_2$  матрице, сформированных высокотемпературным отжигом однородных слоев кремниевых субоксидов, для которых характерны широкие линии ФЛ и высокая температурная стабильность (см. п.1.4). Такое отличие очевидно связано с различной морфологией кремниевых наноструктур в исследуемых нами образцах *por-Si* и образцах на основе субоксидов кремния. Существенной особенностью образцов *por-Si:Er*, сформированных электролитическим методом, является возможность наблюдения в них узких линий эрбиевой ФЛ, чувствительных как к длине волны возбуждения, так и к температуре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного комплексного исследования особенностей формирования, структурных свойств, состава и люминесцентных характеристик образцов кремниевых структур, легированных эрбием, получены следующие основные результаты:

1. Методом фотолюминесцентной спектроскопии высокого разрешения идентифицированы оптически активные центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в ионно-имплантированных слоях  $\text{c-Si:Er}$ : центр  $\text{Er-C}$  кубической симметрии, определяемый как изолированный центр иона  $\text{Er}^{3+}$  в положении внедрения в решетке кремния; кислород-содержащие центры иона  $\text{Er}^{3+}$  аксиальной симметрии  $\text{Er-O1}$  и  $\text{Er-O2}$ ; низкосимметричные центры иона  $\text{Er}^{3+}$  ED, ED1, ED2, включающие в свой состав дефекты кристаллической решетки; центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии.
2. Установлено, что гашение ФЛ эрбиевых центров в интервале температур от 20 до 100 К обусловлено процессами термической деактивации экситонов, связанных на примеси Er. Энергия связи экситонов для разных оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  варьируется в диапазоне от 9 до 15 мэВ. В области температур выше 100 К энергия деактивации эрбиевой фотолюминесценции составляет 70 - 150 мэВ и зависит от условий формирования образцов.
3. Определены оптически активные центры иона  $\text{Er}^{3+}$  и выявлены закономерности их формирования в слоях  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии: кислород-содержащий центр иона  $\text{Er}^{3+}$ , идентичный по структуре центру  $\text{Er-O1}$ , наблюдаемому в ионно-имплантированных слоях  $\text{c-Si:Er}$ ; центр иона  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{SiO}_x$  преципитатных включениях в кремнии; кислород-содержащий центр  $\text{Er-I}$  симметрии ниже кубической; углерод-содержащий центр иона  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдаемый в эпитаксиальных слоях  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных из металлического источника Er.
4. Показано, что периодические, селективно легированные структуры  $\text{Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si}$  характеризуются более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с однородно легированными слоями  $\text{Si//Si:Er}$ , что объясняется увеличением концентрации фотоносителей в нелегированных слоях кремния, способных участвовать в возбуждении редкоземельной примеси.
5. Исследована ФЛ структур  $\text{por-Si}$  / эрбий-содержащие оксидные пленки, полученные золь-гель методом. Установлено, что наблюдаемый сигнал ФЛ преимущественно связан с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , локализованными в золь-гель



пленках, выделен значительный вклад дислокационной люминесценции в люминесцентный отклик структур.

6. Используя методы спектроскопии возбуждения фотолюминесценции, в слоях *por-Si:Er*, полученных электролитическим методом, выделены два типа оптически активных центров иона  $Er^{3+}$ : низкосимметричный центр иона  $Er^{3+}$ , локализованный в нанокристаллических включениях кремния, и центры иона  $Er^{3+}$  в приповерхностном оксидном слое. Показано, что центры второго типа являются ответственными за сигнал ФЛ, наблюдаемый в *por-Si:Er* при комнатной температуре.

\* \* \*

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность научному руководителю, профессору З.Ф. Красильнику за постоянное внимание и всестороннюю поддержку, оказанные при подготовке диссертационной работы. Автор благодарит В.П. Кузнецова, В.Г. Шенгурова и других сотрудников группы эпитаксиальных технологий НИФТИ ННГУ за предоставленные образцы для исследований и плодотворное сотрудничество в разработке структур c-Si:Er, выращиваемых методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. Автор выражает признательность Б.А. Андрееву, В.Б. Шмагину и всем сотрудникам отдела 110 ИФМ РАН за ценные советы, замечания и доброжелательную поддержку в процессе написания работы. Особенно хочется выразить благодарность моим зарубежным коллегам - профессору В. Янчу (Институт физики твердого тела университета г. Линц, Австрия) и доктору Х. Пржибылинской (Институт физики Польской академии наук), внесшим значительный вклад и практически предопределившим направленность данной работы. Автор благодарит руководителя лаборатории "Нанопотоника" БГУИР Н.В. Гапоненко за предложенную тематику исследований низкоразмерных структур на основе кремния, легированных золь-гель методами. Искреннюю признательность и благодарность автор выражает профессору В.Ю. Тимошенко и коллективу кафедры общей физики и молекулярной электроники Московского государственного университета за большую помощь в подготовке диссертационной работы, живой интерес к работе, критические замечания и многочисленные плодотворные дискуссии, стимулировавшие ее написание.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Список публикаций автора по теме диссертации

#### Публикации в реферируемых журналах и сборниках:

- A1. Jantsch W., Przybylinska H., Suprun-Belevich Yu., Stepikhova M., Hendorfer G., and Palmetshofer L. Erbium related centers in CZ-silicon // Materials Science Forum. 1995. V.196-201. P.609-614.
- A2. Przybylinska H., Jantsch W., Suprun-Belevitch Yu., Stepikhova M., Palmetshofer L., Hendorfer G., Kozanecki A., Wilson R.J. and Sealy B.J. Optically active erbium centers in silicon // Physical Review B. 1996. V.54. P.2532-2547.
- A3. Stepikhova M., Jantsch W., Kocher G., Schoisswohl M., Cantin J.L., von Bardeleben J.H. High temperature luminescence due to Er in porous Si // Materials Science Forum. 1997. V.258-263. P.1533-1538.
- A4. Stepikhova M., Jantsch W., Kocher G., Palmetshofer L., Schoisswohl M. and von Bardeleben H.J. Direct excitation spectroscopy of Er centers in porous silicon // Applied Physics Letters 1997. V.71. P.2975-2977.
- A5. Kozanecki A., Stepikhova M., Lanzerstorfer S., Jantsch W., Palmetshofer L., Sealy B.J., and Jeynes C. Excitation of  $Er^{3+}$  ions in silicon dioxide films thermally grown on silicon // Applied Physics Letters 1998. V.73. No.20. P.2929-2931.
- A6. Stepikhova M., Andreev A., Andreev B., Krasil'nik Z., Shmagin V., Kuznetsov V., Rubtsova R., Jantsch W., Ellmer H., Palmetshofer L., Preier H., Karpov Yu., Piplits K., Hutter H. Optically active Si:Er layers grown by the sublimation MBE method // Acta Physica Polonica A. 1998. V.94. No.3. P.549-554.
- A7. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Palmetshofer L., Stepikhova M. and Preier H. Different Er centers in Si and their use for electroluminescence devices // Journal of Luminescence. 1999. V.80. P. 9-17.
- A8. Андреев А.Ю., Андреев Б.А., Дроздов М.Н., Еллмер Х., Кузнецов В.П., Калугин Н.Г., Красильник З.Ф., Карпов Ю.А., Пальметсхофер Л., Пиплитц К., Рубцова Р.А., Степихова М.В., Ускова Е.А., Шмагин В.Б., Хуттер Х. Электрические и оптические характеристики кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // Известия Академии наук: Серия физическая. 1999. Т.63. №2. С.392-399.
- A9. Gaponenko N.V., Mudryi A.V., Sergeev O.V., Borisenko V.E., Stepikhova M., Palmetshofer L., Jantsch W., Pivin J.C., Baran A.S., Rat'ko A.I. On the origin of 1.5  $\mu$ m

- luminescence in porous silicon coated with sol-gel derived erbium doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // Journal of Luminescence. 1999. V.80. P.399-403.
- A10. Андреев А.Ю., Андреев Б.А., Дроздов М.Н., Кузнецов В.П., Красильник З.Ф., Карпов Ю.А., Рубцова Р.А., Степихова М.В., Ускова Е.А., Шмагин В.Б., Ellmer H., Palmetshofer L., Piplits K., Hutter H. Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // Физика и техника полупроводников. 1999. Т.33. В.2. С.156-160.
- A11. Andreev A.Yu., Andreev B.A., Ellmer H., Hutter H., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Lanzerstorfer S., Palmetshofer L., Piplits K., Rubtsova R.A., Sokolov N.S., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Uskova E.A. Optical Er-doping of Si during sublimational molecular beam epitaxy // Journal of Crystal Growth. 1999. V.201/202. P.534-537.
- A12. Stepikhova M., Palmetshofer L., Jantsch W., von Bardeleben H.J., Gaponenko N. 1.54  $\mu\text{m}$  infrared photoluminescence phenomena in Er doped porous silicon // Applied Physics Letters. 1999. V.74. № 4. P.537-539.
- A13. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Stepikhova M., Preier H. and Palmetshofer L. Status, hopes and limitations for the Si:Er- based 1.54  $\mu\text{m}$  emitter // Solid State Phenomena. Scitec Publications. Switzerland. 1999. V.69-70. P.53-62.
- A14. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Palmetshofer L., Stepikhova M., Kocher G. and Preier H. On the generation of optically active Er centers in Si light emitting diodes // Physica B. 1999. V.273-274. P.330-333.
- A15. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Ускова Е.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В. Фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм в слоях, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии кремния, и легированных эрбием и кислородом // Известия Академии наук: Серия физическая. 2000. Т.64. №2. С.353-357.
- A16. Андреев Б.А., Андреев А.Ю., Гапонова Д.М., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Новиков А.В., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Ускова Е.А., Lanzerstorfer S. Оптически активные центры в кремнии, легированном эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // Известия Академии наук: Серия физическая. 2000. Т.64. № 2. С.269-272.
- A17. Stepikhova M.V., Andreev B.A., Shmagin V.B., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Svetlov S.P., Jantsch W., Palmetshofer L. and Ellmer H. Properties of optically active Si:Er and Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> layers grown by the sublimation MBE method // Thin Solid Films. 2001. V.381. P.164-169.

- A18. Светлов С.П., Чалков В.Ю., Шенгуров В.Г., Ускова Е.А., Максимов Г.А., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Степихова М.В., Еллмер Х. Легирование слоев кремния из сублимирующего источника эрбия в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // Письма в журнал технической физики. 2000. Т.26. В.1. С.84-89.
- A19. Jantsch W., Kocher G., Palmeshofer L., Przybylinska H., Stepikhova M., Preier H. Optimisation of Er centers in Si for reverse biased light emitting diodes // Materials Science and Engineering B. 2001. V.81. P.86-90.
- A20. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Palmeshofer L., Ellmer H. Влияние условий роста на встраивание легирующего редкоземельного элемента в слой кремния в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // Известия Академии наук: Серия физическая. 2001. Т.65. № 2. С.289-291.
- A21. Stepikhova M., Andreev B., Krasil'nik Z., Soldatkin A., Kuznetsov V., Gusev O. Uniformly and selectively doped silicon: erbium structures produced by the sublimation MBE method // Materials Science and Engineering B. 2001. V.81. P.67-70.
- A22. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Шенгуров Д.В., Palmeshofer L., Ellmer H. Солегирование эрбием и кислородом кремниевых слоев в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // Физика и техника полупроводников. 2001. Т.35. В.8. С.954-959.
- A23. Kocher G., Przybylinska H., Stepikhova M., Palmeshofer L. and Jantsch W. Erbium in SiO<sub>x</sub> environment: ways to improve the 1.54 μm emission // Physica B. 2001. V.308-310. P.344-347.
- A24. Stepikhova M., Andreev B., Kuznetsov V., Krasil'nik Z., Soldatkin A., Shmagin V. and Bresler M. Effect of Selective doping on photo- and electroluminescence efficiency of Si:Er structures // Solid State Phenomena. Scitec Publications. Switzerland. 2002. V.82-84. P. 629-636.
- A25. Андреев Б.А., Григоркевич Т., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Курицын Д.И., Степихова М.В., Шенгуров В.Г., Шмагин В.Б., Яблонский А.Н., Янч В. Эффективность и температурное гашение люминесценции в эпитаксиальных кремниевых структурах, легированных эрбием // Известия Академии наук: Серия физическая. 2003. Т.67. №2. С.273-276.
- A26. Krasilnik Z.F., Aleshkin V.Ya., Andreev B.A., Gusev O.B., Jantsch W., Krasilnikova L.V., Kryzhkov D.I., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Shmagin V.B., Sobolev N.A., Stepikhova M.V., Yablonsky A.N. SMBE grown uniformly and selectively doped Si:Er

structures for LEDs and lasers // in "Towards the First Silicon Laser" Eds. L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro. NATO Science Series. Kluwer Academic Publishers. 2003. P.445-454.

- A27. Krasilnik Z.F., Andreev B.A., Gregorkiewicz T., Jantsch W., Klik M.A.J., Kryzhkov D.I., Krasil'nikova L.V., Kuznetsov V.P., Przybylinska H., Remizov D.Yu., Shengurov V.G., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Timoshenko V.Yu., Vinh N.Q., Yablonskiy A.N., Zhigunov D.M. Erbium doped silicon single- and multilayer structures for LED and laser applications // in "Rare-Earth Doping for Optoelectronic Applications", Eds. T. Gregorkiewicz, Y. Fujiwara, M. Lipson, J.M. Zavada, Mat. Res. Soc. Proc. 2005. V.866. P.13-24.

Публикации в сборниках трудов конференций, симпозиумов и совещаний:

- A28. Jantsch W., Przybylinska H., Suprun-Belevich Yu., Stepikhova M., Hendorfer G., Palmetshofer L. Erbium related centers in CZ-silicon // Proceed. of the 18<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Senday, Japan, 23-28 July 1995, Eds. M. Suezawa and H. Katayama-Yoshida, P.609.
- A29. Lanzerstorfer S., Stepikhova M., Palmetshofer L., Heiss W., Przybyinska H., Hartung J. Photo- and electroluminescence of erbium-doped silicon // 19<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, Portugal, 21-25 July 1997, Abstracts, P.212.
- A30. Stepikhova M., Jantsch W., Kocher G., Schoisswohl M., Cantin J.L., Bardeleben J. v. High temperature luminescence due to Er in porous Si" // 19<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, Portugal, 21-25 July 1997, Abstracts, P.126.
- A31. Андреев А.Ю., Калугин Н.Г., Красильник З.Ф., Кузнецов В.П., Степихова М.В., Рубцова Р.А. Фотолюминесценция эпитаксиальных пленок Si:Er, полученных в процессе МЛЭ-сублимации Si // Тезисы докладов III Всероссийской конференции по физике полупроводников, "Полупроводники'97", Москва, Россия, 1-5 декабря 1997, С.199.
- A32. Степихова М., Красильник З., Янч В., Пальметсхофер Л., фон Барделебен Ю. Фотолюминесценция редкоземельных ионов эрбия в пористом кремнии. Природа оптически активных центров // Материалы всероссийского совещания "Наноструктуры на основе кремния и германия", Н. Новгород, Россия, 10-13 марта 1998, С.93-97.

- A33. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Palmeshofer L., Stepikhova M. and Preier H. Different Er centers in Si and their use for electroluminescence devices // European Material Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 16-19 June 1998, Book of Abstracts, P.B-2.
- A34. Gaponenko N.V., Mudryi A.V., Sergeev O.V., Borisenko V.E., Stepikhova M., Palmeshofer L., Jantsch W., Pivin J.C., Baran A.S., Rat'ko A.I. On the origin of 1,5  $\mu\text{m}$  luminescence in porous silicon coated with sol-gel derived erbium doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films // European Material Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 16-19 June 1998, Book of Abstracts, P.B-32.
- A35. Lanzerstorfer S., Jantsch W., Stepikhova M., Palmeshofer L. and Preier H. Which type of center is responsible for the 1.54  $\mu\text{m}$  emission in Si:Er at 300K? // 24<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, ICPS-98, Jerusalem, Israel, 2-7 August 1998, Abstracts, P.Tu1-C1.
- A36. Andreev A.Yu., Andreev B.A., Ellmer H., Hutter H., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Lanzerstorfer S., Palmeshofer L., Piplits K., Rubtsova R.A., Sokolov N.S., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Uskova E.A. Optical Er-doping of Si during sublimational molecular beam epitaxy // 10<sup>th</sup> International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Cannes, France, 31 August – 4 September 1998, Abstracts book, P.569.
- A37. Андреев Б.А., Андреев А.Ю., Гапонова Д.М., Красильник З.Ф., Новиков А.В., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Кузнецов В.П., Ускова Е.А., Lanzerstorfer S. Светоизлучающие структуры Si:Er/Si, полученные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // Материалы всероссийского совещания “Нанофотоника -99”, Н. Новгород, Россия, 15 - 18 марта 1999, С.81-85.
- A38. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Ускова Е.А., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Степихова М.В. Влияние введения кислорода в легированные эрбием эпитаксиальные слои кремния на фотолюминесценцию на длине волны 1,54 мкм // Материалы всероссийского совещания “Нанофотоника - 99”, Н. Новгород, Россия, 15 - 18 марта 1999, С.196-200.
- A39. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Stepikhova M., Preier H., Palmeshofer L. Status, hopes and limitations for the Si:Er- based 1.54  $\mu\text{m}$  emitter // in Proceed. of the 8<sup>th</sup> Int. Meeting “Gettering and defect Engineering in Semiconductor Technology”, GADEST'99, Höör, Sweden, 25-28 September 1999, P.53.
- A40. Stepikhova M., Lanzerstorfer S., Jantsch W., Palmeshofer L. Dislocation- and Er-related photoluminescence at 1.5 $\mu\text{m}$  in Er- doped silicon // 20<sup>th</sup> International Conference on

- Defects in Semiconductors, Berkeley, California, 26 –30 July 1999, Conference Program and Abstracts, P.267.
- A41. Andreev B.A., Stepikhova M.V., Kuznetsov V.P., Andreev A.Yu., Krasil'nik Z.F., Gaponova D.M., Lanzerstorfer S., Jantsch W. Erbium related optically active centers in sublimation MBE- grown silicon // 20<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Berkeley, California, 26 –30 July 1999, Conference Program and Abstracts, P.281.
- A42. Jantsch W., Lanzerstorfer S., Palmetshofer L., Stepikhova M., Koher G. and Preier H. On the generation of optically active Er centers in Si light emitting diodes // 20<sup>th</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Berkeley, California, 26 –30 July 1999, Conference Program and Abstracts, P.58.
- A43. Stepikhova M.V., Andreev B.A., Shmagin V.B., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Shengurov V.G., Svetlov S.P., Jantsch W., Palmetshofer L. and Ellmer H. Peculiarities and advantages of optically active Si:Er and Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> layers grown by the sublimation MBE method // International Joint Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (IJC-Si), Zao, Miyagi, Japan, 12-17 September 1999, Program and Abstracts, PII-26.
- A44. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Palmetshofer L., Ellmer H. Влияние условий роста на встраивание легирующего редкоземельного элемента в слой кремния в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии // Материалы всероссийского совещания “Нанофотоника”, Н. Новгород, Россия, 20 - 23 марта 2000, С.185-187.
- A45. Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю., Максимов Г.А., Красильник З.Ф., Андреев Б.А., Степихова М.В., Шенгуров Д.В., Gritsch Martin Легированные эрбием и кислородом слои кремния, выращенные методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // Материалы всероссийского совещания “Нанофотоника”, Н. Новгород, Россия, 20 - 23 марта 2000, С.188-191.
- A46. Stepikhova M., Andreev B., Soldatkin O., Krasil'nik Z., Kuznetsov V., Shabanov V., Uskova E., Gusev O. Uniformly and selectively Erbium doped silicon structures produced by the sublimation MBE method // European Material Research Society Spring Meeting, Symposium K, Strasbourg, France, 30 May - 2 June 2000, Book of Abstracts, P.K-4.
- A47. Jantsch W., Kocher G., Palmetshofer L., Przybylinska H., Stepikhova M. and Preier H. Optimization of Er centers in Si for reverse biased diodes // European Material Research Society Spring Meeting, Symposium K, Strasbourg, France, 30 May - 2 June 2000, Book of Abstracts, P.K-22.



- A48. Andreev B.A., Krasil'nik Z.F., Kuznetsov V.P., Soldatkin O.A., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Gusev O.V., Bresler M.S., Yassievich I.N. Features of luminescence of uniformly and selectively doped Si:Er/Si structures grown in sublimation MBE process // 25<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, 17 - 22 September 2000, Book of Abstracts, Part II, P.HO52.
- A49. Stepikhova M., Andreev B., Kuznetsov V., Krasil'nik Z., Soldatkin A., Shmagin V. and Bresler M. Effect of selective doping on photo- and electroluminescence yield in Si:Er structures // 9<sup>th</sup> International Meeting "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology", GADEST'01, Catania, Italy, 28 September – 4 October 2001, in Proceed. ed. By V. Rainery, F. Priolo, M. Kitter and H. Richter, P.629.
- A50. Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Крыжков Д.И., Кузнецов В.П., Солдаткин А.О., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Яблонский А.Н., Jantsch W., Gregorkiewicz T. Светоизлучающие структуры на основе кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // V Российская конференция по физике полупроводников, Н. Новгород, Россия, 10-14 сентября 2001, Тезисы докладов, Т.1, С.89.
- A51. Krasil'nikova L., Stepikhova M., Andreev B., Krasil'nik Z., Kuznetsov V., Przybylinska H. Analysis of symmetry and structure of optical active center Er-1 in Si-layers grown by the sublimation MBE method // XI Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions, Kazan', Russia, September 24-28, 2001, Abstracts, P.81.
- A52. Andreev B.A., Jantsch W., Krasil'nik Z.F., Kuritzyn D.I., Kuznetsov V.P., Stepikhova M.V., Yablonskii A.N. Quantum efficiency and the temperature quenching of the luminescence of uniformly and selectively erbium-doped silicon structures produced by sublimation MBE method // 26<sup>th</sup> International Conference on Physics of Semiconductors, Edinburgh, Scotland, UK, 29 July – 2 August 2002, Abstracts, Part III, P.125.
- A53. Krasilnik Z.F., Aleshkin V.Y., Andreev B.A., Gusev O.B., Jantsch W., Krasilnikova L.V., Krizhkov D.I., Kuznetsov V.P., Morozova E.N., Shengurov V.G., Shmagin V.B., Sobolev N.A., Stepikhova M.V., Yablonsky A.N. Sublimation molecular beam epitaxy grown uniformly and selectively doped Si:Er structures for LEDs and lasers // NATO Advanced Research Workshop "Towards the first silicon laser", Trento, Italy, 21-26 September 2002, in Program, P.46.
- A54. Алешкин В.Я., Андреев Б.А., Красильник З.Ф., Крыжков Д.И., Кузнецов В.П., Степихова М.В., Шмагин В.Б., Яблонский А.Н., Gregorkiewicz T., Jantsch W.

Эффективность люминесценции в однородно и селективно легированных эрбием эпитаксиальных кремниевых структурах // VI Российская конференция по физике полупроводников, “Полупроводники 2003”, Санкт-Петербург, Россия, 27-31 октября 2003, Тезисы докладов, С.448.

- A55. Krasilnik Z.F., Andreev B.A., Jantsch W., Kryzhkov D.I., Kuznetsov V.P., Przybylinska H., Shmagin V.B., Stepikhova M.V., Vinh N.Q., Yablonsky A.N. Erbium doped silicon multilayer structures for LED and laser applications // Material Research Society Spring Meeting 2005, San Francisco, California, 28 March – 1 April 2005, Symposium V “Rare-Earth Doping for Optoelectronic Applications”, in Program, P.V1.4.
- A56. Stepikhova M., Andreev B., Gregorkiewicz T., Krasilnik Z., Krasilnikova L., Kuznetsov V., Remizov D., Shmagin V., Shengurov V., Timoshenko V. Epitaxial Si:Er multilayer nanostructures for optoelectronic applications // International Conference “Nanomeeting-2005”, Minsk, Belarus, 24-27 May 2005, Conference Program, P.4.

### Список цитируемой литературы

1. Hüfner S. Optical spectra of transparent rare earth compounds. Academic Press. New York. 1978. 230P.
2. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир. 1973. Т.1. 651с. Т.2. 349с.
3. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука. 1975. 256С.
4. Miniscalco W.J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm // J. Lightwave Technol. 1991. V.9. P.234.
5. Tünnermann A., Zellmer H., Welling H. Faserlaser. Neuartige Lasersstrahlquellen mit Emissionen im sichtbaren Spektralbereich // Phys. Bl. 1996. V.52. Nr.11. P.1123.
6. Lea K.R., Leask M.J.M., and Wolf W.P. The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V.23. P.1381.
7. Ennen H., Schneider J., Pomrenke G., and Axmann A. 1.54- $\mu\text{m}$  luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon // Appl. Phys. Lett. 1983. V.43. P.943.
8. Ennen H., Pomrenke G., Axmann A., Eisele K., Haydl W., and Schneider J. 1.54- $\mu\text{m}$  electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1985. V.46. P.381.
9. Polman A., Coffa S. Properties of rare-earth doped crystalline silicon // in Properties of silicon. R. Hull ed. INSPEC. IEE. London. 1999. P.583.
10. Tang Y.S., Heasman K.C., Gillin W.P., and Sealy B.J. Characteristics of rare-earth element erbium implanted in silicon // Appl. Phys. Lett. 1989. V.55. P.432.
11. Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials // J. Appl. Phys. 1997. V.82. No.1. P.1.
12. Ren F.Y.G., Michel J., Sun-Padavano Q., Zheng B., Kitagawa H., Jacobson D.C., Poate J.M., and Kimerling L.C. IC compatible processing of Si:Er for optoelectronics // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V.301. P.87.
13. Sobolev N.A. Defects and their influence on the luminescence of rare earth ions implanted in single crystal Si // Physica B. 2001. V.303-310. P.333.
14. Sobolev N.A., Alexandrov O.V., Bresler M.S., Gusev O.B., Shek E.I., Makoviichuk M.I., and Parshin E.O. Optical and electrical properties of Si:Er light-emitting structures // Materials Science Forum. 1995. V.196-201. P.597.

15. Priolo F., Coffa S., Franzo G., Spinella C., Carnera A., Bellani V. Electrical and optical characterization of Er-implanted Si: The role of impurities and defects // *J. Appl. Phys.* 1993. V.74. P.4936.
16. Liu P, Zhang J.P., Wilson R.J., Curello G., Rao S.S., Hemment P.L.F. Effect of fluorine co-implantation on MeV erbium implanted silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.66. P. 3158.
17. Efeoglu H., Evans J.H., Jackman T.E., Hamilton B., Houghton D.C., Langer J.M. Peaker A.R., Perovic D., Poole I., Ravel N., Hemment P., Chan C.W. Recombination processes in erbium-doped MBE silicon. // *Semicond. Sci. Technol.* 1993. V.8. P.236.
18. Serna R., Lohmeier M., Zagwijn P.M., Vlieg E., Polman A. Segregation and trapping of erbium during silicon molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.66, P.1385.
19. Serna R., Shin J.H., Lohmeier M., Vlieg E., Polman A. Incorporation and optical activation of erbium in silicon using molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1996. V.79. No.5, P.2658.
20. Scalese S., Franzò G., Mirabella S., Re M., Terrasi A., Priolo F., Rimini E., Spinella C., Carnera A. Effect of O:Er concentration ratio on the structural, electrical, and optical properties of Si:Er:O layers grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2000. V.88. P.4091.
21. Miyashita K., Shiraki Y., Houghton D.C., Fukatsu S. Incorporation kinetics of rare-earth elements in Si during molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.67. P.235.
22. Stimmer J., Reittinger A., Nützel J.F., Abstreiter G., Holzbrecher H., Buchal Ch. Electroluminescence of erbium–oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V.68. P.3290.
23. Ni W.-X., Joelsson K.B., Du C.-X., Buyanova I.A., Pozina G., Chen W.M., Hansson G.V., Monemar B., Cardenas J., Svensson B.G. Er/O and Er/F doping during molecular beam epitaxial growth of Si layers for efficient 1.54 $\mu$ m light emission // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.70. P.3383.
24. Morse M., Zeng B., Palm J., Duan X., Kimerling L.C. Properties of ion implanted and UHV-CVD grown Si:Er // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.41.
25. Rogers J.L., Andry P.S., Varhue W.J., Adams E., Lavoie M., Klein P.B. Erbium-doped silicon films grown by plasma-enhanced chemical-vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. No.2. P.6241.
26. Andry P.S., Varhue W.J., Adams E., Lavoie, Klein P.B., Hengehold R., Hunter J. Low-temperature growth of Si:Er by electron cyclotron resonance PECVD using metal organics // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.57.

27. Matsuoka M. Shun-ichi Tohno. 1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of in situ erbium-oxygen co-doped silicon films grown by ion-beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. P.2751.
28. Nakashima K., Eryu O., Iioka O., Minami H., Watanabe M. Optical centers related to laser-doped erbium in silicon // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.75.
29. Asatsuma T., Dodd P., Donegan J.F., Lunney J.G., Hegarty J.  $\text{Er}^{3+}$ -doped silicon prepared by laser doping // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. V.301. P.67.
30. Eaglesham D.J., Michel J., Fitzgerald E.A., Jacobson D.C., Poate J.M., Benton J.L., Polman A., Xie Y.-H., and Kimerling L.C. Microstructure of erbium-implanted Si // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V.58. No.24. P.2797.
31. Polman A., Custer J.S., Snoeks E., van den Hoven G.N. Incorporation of high concentrations of erbium in crystal silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V.62. P.507.
32. Coffa S., Priolo F., Franzo G., Bellani V., Carnera A., Spinella C. Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si: // *Phys. Rev. B.* 1993. V.48. P.11782.
33. Custer J.S., Polman A., van Pinxteren H.M. Erbium in crystal silicon: Segregation and trapping during solid phase epitaxy of amorphous silicon. // *J. Appl. Phys.* 1994. V.75. P.2809.
34. Coffa S., Franzò G., Priolo F. Light emission from Er-doped Si: materials, mechanisms, and device performance // *MRS Bulletin.* 1998. V.23. No.4. P.25.
35. Efeoglu H., Evans J.H., Langer J.M., Peaker A.R., Rowell N.L., Noel J.P., Perovic D.D., Jackman T.E. and Houghton D.C. Electrical and optical properties of erbium in MBE silicon and Si/Ge alloys // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992. V.220. P.367.
36. Adler D.L., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Marcus M.A., Benton J.L., Poate J.M., and Citrin P.H. Local structure of 1.54- $\mu\text{m}$ -luminescence  $\text{Er}^{3+}$  implanted in Si // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V.61. P.2181.
37. Michel J., Ren F.Y.G., Zheng B., Jacobson D.C., Poate J.M., and Kimerling L.C. The physics and application of Si:Er for light emitting diodes // *Materials Science Forum.* 1993. V.143-147. P.707.
38. Michel J., Kimerling L.C., Benton J.L., Eaglesham D.J., Fitzgerald E.A., Jacobson D.C., Poate J.M., Xie Y.-H., Ferrante R.F. Dopant enhancement of the 1.54  $\mu\text{m}$  emission of erbium implanted in silicon // *Mater. Sci. Forum.* 1992. V.83-87. P.653.
39. Terrasi A., Franzo G., Coffa S., Priolo F., D'Acapito F., Mobilio S. Evolution of the local environment around Er upon thermal annealing in Er and O co-implanted Si // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.70. P.1712.

40. Needels M., Schlüter, Lannoo M. Erbium point defects in silicon // Phys. Rev. B. 1993. V.47. No.23. P.15533.
41. Kozanecki A., Kaczanowski J., Wilson R.J., Sealy B.J. Lattice location of erbium atoms implanted into silicon // Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B. 1996. V.118. P.709.
42. Wahl U., Vantomme A., De Wachter J., Moons R., Langouche G., Marques J.G., Correia J.G. Direct Evidence for Tetrahedral Interstitial Er in Si // Phys. Rev. Lett. 1997. V.79. P.2069.
43. Michel J., Benton J.L., Ferrante R.F., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Fitzgerald E.A., Xie Y.-H., Poate J.M., and Kimerling L.C. Impurity enhancement of the 1.54 $\mu\text{m}$  Er<sup>3+</sup> luminescence in silicon // J. Appl. Phys. 1991. V.70. P.2672.
44. Benton J.L., Michel J., Kimerling L.C., Jacobson D.C., Xie Y.-H., Eaglesham D.J., Fitzgerald E.A., and Poate J.M. The electrical and defect properties of erbium-implanted silicon // J. Appl. Phys. 1991. V.70. P.2667.
45. Buyanova I.A., Chen W.M., Pozina G., Ni W.-X., Hansson G.V., Monemar B. Properties of Er-related emission in *in situ* doped Si epilayers grown by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V.16. P.1732.
46. Priolo F., Franzo G., Coffa S., Polman A., Libertino S., Barklie R., Carey D. The erbium-impurity interaction and its effects on the 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of Er<sup>3+</sup> in crystalline silicon // J. Appl. Phys. 1995. V.78. P.3874.
47. Markmann M., Neufeld E., Sticht A., Brunner K., Abstreiter G., Buchal Ch. Enhancement of erbium photoluminescence by substitutional C alloying of Si // Appl. Phys. Lett. 1999. V.75. P.2584.
48. Favennec P.N., Haridon H.L', Moutonnet D., Salvi M. and Gauneau M. Optical activation of Er<sup>3+</sup> implanted in silicon by oxygen impurities // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. No.4. P.L524.
49. Соболев Н.А. Светоизлучающие структуры Si:Er. Технология и физические свойства // ФТП. 1995. Т.29. В.7. С.1153.
50. Ossicini S., Pavesi L., Priolo F. Light emitting silicon for microelectronics. Springer Tracts in Modern Physics. V.194. Springer. Berlin. P.179.
51. Franzo G., Priolo F., Coffa S., Polman A., Carnera A. Room-temperature light emitting diodes fabricated by erbium ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. B 1995. V.96. P.374.
52. Ren F.Y.G., Michel J., Jacobson D.C., Poate J.M., Kimerling L.C. Fluorine-enhanced Si:Er light emission // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V.316. P.493.

53. Michel J., Palm J., Gan F., Ren F.Y.G., Zheng B., Dunham S.T., Kimerling L.C. Erbium in silicon: A defect system for optoelectronic integrated circuits // *Materials Science Forum*. 1995. V.196-201. P.585.
54. Coffa S., Franzò G., Priolo F., Polman A., Serna R. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si // *Phys. Rev. B*. 1994. V.49. P.16313.
55. Libertino S., Coffa S., Franzó G., Priolo F. The effects of oxygen and defects on the deep-level properties of Er in crystalline Si // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. P.3867.
56. Schmitt-Rink S., Varma C.M., and Levi A.F.J. Excitation mechanisms and optical properties of rare-earth ions in semiconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V.66. Iss.21. P.2782.
57. Yassievich I.N. and Kimerling L.C. The mechanisms of electronic excitation of rare earth impurities in semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.* 1993. V.8. P.718.
58. Бреслер М.С., Гусев О.Б., Захарченя Б.П., Пак П.Е., Соболев Н.А., Шек Е.И., Ясиевич И.Н., Маковийчук М.И., Паршин Е.О. Электролюминесценция кремния, легированного эрбием // *ФТП*. 1996. Т.30. В.5. С.898.
59. Shin J.H., van den Hoven G.N. and Polman A. Direct experimental evidence for trap-state mediated excitation of  $\text{Er}^{3+}$  in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.67. P.377.
60. Tsimperidis I., Gregorkiewicz T., Ammerlaan C.A.J. Excitation of rare earth in semiconductors by the excitonic Auger recombination // *Materials Science Forum*. 1995. Vs.196-201. P.591.
61. Бреслер М.С., Гусев О.Б., Захарченя Б.П., Ясиевич И.Н. Экситонный механизм возбуждения ионов эрбия в кремнии // *ФТТ*. 1996. Т.38. С.1474.
62. Ammerlaan C.A.J., Thao D.T.X., Gregorkiewicz T., Sobolev N.A. Photoluminescence of erbium-doped silicon: excitation power dependence // *ФТП*. 1999. Т.33. В.6. С.644.
63. Priolo F., Franzò G., Coffa S., Carnera A. Excitation and nonradiative deexcitation processes of  $\text{Er}^{3+}$  in crystalline Si // *Phys. Rev. B*. 1998. V.57. P.4443.
64. Gusev O.B., Bresler M.S., Pak P.E., Yassievich I.N., Forcales M., Vinh N.Q., Gregorkiewicz T. Excitation cross section of erbium in semiconductor matrices under optical pumping // *Phys. Rev. B*. 2001. V.64. P.075302.
65. Takahei K., Taguchi A., Energy transfer in rare-earth-doped III-V semiconductors // *Mater. Sci. Forum*. 1992. Vols.83-87. P.641.
66. Kenyon A.J. Erbium in silicon // *Semicond. Sci. Techn.* 2005. V.20. P.R65.

67. Franzo G., Priolo F., Coffa S., Polman A., Carnera A. Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V.64. P.2235.
68. Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shtel'makh K.F. Avalanche breakdown-related electroluminescence in single crystal Si:Er:O // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.71, P.1930.
69. Du C.-X., Ni W.-X., Joelsson K.B., Hansson G.V. Room temperature 1.54  $\mu\text{m}$  light emission of erbium doped Si Schottky diodes prepared by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.71, P.1023.
70. Palm J., Gan F., Zheng B., Kimerling L.C. Electroluminescence of erbium-doped silicon // *Phys. Rev. B.* 1996. V.54. P.17603.
71. Klein P.B., Pomrenke G.S. Photoluminescence decay of 1.54  $\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}$  emission in Si and III-V semiconductors // *Electr. Lett.* 1988. V.24. P.1502.
72. Polman A., van den Hoven G.N., Custer J.S., Shin J.H., Serna R., Alkemade P.F.A. Erbium in crystal silicon: optical activation, excitation, and concentration limits // *J. Appl. Phys.* 1995. V.77. P.1256.
73. Ушаков В.В., Гиппиус А.А., Дравин В.А., Спицин А.В. Люминесценция редкоземельной примеси эрбия в арсениде и фосфиде галлия // *ФТП.* 1982. Т.16. В.6. С.1127.
74. Przybylinska H., Hendorfer G., Bruckner M., Palmetshofer L., Jantsch W. On the local structure of optically active Er centers in Si // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.66. P.490.
75. Wortman D.E., Morrison C.A., Bradshaw J.L. Optical spectra and analysis of  $\text{Er}^{3+}$  in silicon with C, O, and N impurities // *J. Appl. Phys.* 1997. V.82. P.2580.
76. Ammerlaan C.A.J. Spectroscopic characterisation of the erbium impurity in crystalline semiconductors // *Physica B.* 2001. Vols.308–310. P.387.
77. Zheng B., Michel J., Ren F.Y.G., Kimerling L.C., Jacobson D.C., Poate J.M. Room-temperature sharp line electroluminescence at  $\lambda=1.54 \mu\text{m}$  from an erbium-doped, silicon light-emitting diode // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V.64. P.2842.
78. Du C.-X., Duteil F., Hansson G.V., Ni W.-X. Si/SiGe/Si:Er:O light-emitting transistors prepared by differential molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.78. P. 1697.
79. Pickering C., Beale M.I.J., Robbins D.J., Pearson P.J., Greef R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon // *J. Phys. C.* 1984. V.17. P.6535.
80. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V.57. Iss.10. P. 1046.



81. Delerue C., Allan G., Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous Si // *Phys. Rev. B*. 1993. V.48. 11024.
82. White R., Wu X., Hömmerich U., Namavar F., Cremins-Costa A.M. Characterization of visible and infrared (1.54 $\mu$ m) luminescence from Er-doped porous Si // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.137.
83. Lehmann V., Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V.58. Iss.8. P.856.
84. Beale M.I.J., Benjamin J.D., Uren M.J., Chew N.G., Cullis A.G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon // *J. Cryst. Growth*. 1985. V.73. P.622.
85. Kimura T., Yokoi A., Horiguchi H., Saito R., Ikoma T., and Sato A. Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature luminescence at  $\sim 1.54 \mu\text{m}$  // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V.65. P.983.
86. Dorofeev A.M., Gaponenko N.V., Bondarenko V.P., Bachilo E.E., Kazuchits N.M., Leshok A.A., Troyanova G.N., Vorosov N.N., Borisenko V.E., Gnaser H., Bock W., Becker P. and Oechsner H. Erbium luminescence in porous silicon doped from spin-on films // *J. Appl. Phys.* 1995. V.77. P.2679.
87. Dorofeev A., Bachilo E., Bondarenko V., Gaponenko N., Kazuchits N., Leshok A., Troyanova G., Vorosov N., Borisenko V., Gnaser H., Bock W., Becker P. and Oechsner H. Strong 1.54 $\mu$ m luminescence from erbium-doped porous silicon // *Thin Solid Films*. 1996. V.276. P.171.
88. Henley W., Koshka Y., Lagowski J., Siejka J. Infrared photoluminescence from Er doped porous Si // *J. Appl. Phys.* 2000. V.87. P.7848.
89. Filippova V.V., Pershukevich P.P., Kuznetsova V.V., Homenko V.S. Photoluminescence excitation properties of porous silicon with and without  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ -containing complex // *J. of Lumin.* 2002. V.99 P.185.
90. Shin J.H., van den Hoven G.N., and Polman A. Origin of the 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of erbium-implanted porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.66. P.2379.
91. Namavar F., Lu F., Perry C.H., Cremins A., Kalkhoran N. M., Soref R.A. Strong room-temperature infrared emission from Er-implanted porous Si // *J. Appl. Phys.* 1995. V.77. P.4813.
92. Hömmerich U., Namavar F., Cremins A. A spectroscopic study of the luminescence of Er in porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V.68. P.1951.

93. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в пористых матрицах. Минск. Беларуская навука. 2003. 136С.
94. Wu X., White R., Hömmerich U., Namavar F., Cremins-Costa A.M. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of Er-implanted porous Si // *J. Lumin.* 1997. V.71. P.13.
95. Zhao X., Komuro S., Maruyama S., Isshiki H., Aoyagi Y. and Sugano T. To probe the absorption edge of porous silicon by erbium // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.143.
96. Wu X. and Hömmerich U., Namavar F., Cremins-Costa A.M. Correlation between visible and infrared (1.54  $\mu\text{m}$ ) luminescence from Er-implanted porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P.1903.
97. Kozanecki A., Stepikhova M., Lanzerstorfer S., Jantsch W., Palmeshofer L., Sealy B.J., and Jaynes C. Excitation of  $\text{Er}^{3+}$  ions in silicon dioxide films thermally grown on silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V.73, No.20. P.2929.
98. Polman A., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Kistler R.C., and Poate J.M. Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation // *J. Appl. Phys.* 1991. V.70. P.3778.
99. Oestereich T., Swiatkowski C., and Broser I. Erbium luminescence in doped amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V.56. P.446.
100. van den Hoven G.N., Shin Jung H., Polman A., Lombardo S., and Campisano S.U. Erbium in oxygen-doped silicon: Optical excitation // *J. Appl. Phys.* 1995. V.78. P.2642.
101. Lombardo S., Campisano S.U., van den Hoven G.N., Cacciato A., and Polman A. Room-temperature luminescence from Er-implanted semi-insulating polycrystalline silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V.63. P.1942.
102. Taskin T., Gardelis S., Evans J.H., Hamilton B. and Peaker A.R. Sharp 1.54 $\mu\text{m}$  luminescence from porous erbium implanted silicon // *Electr. Lett.* 1995. V.31. No.24. P.2132.
103. Nesbit L.A. Annealing characteristics of Si-rich  $\text{SiO}_2$  films // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V.46. P.38.
104. Linnros J., Lalic N., Galeckas A., Grivickas V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in  $\text{SiO}_2$  // *J. Appl. Phys.* 1999. V.86. P.6128.
105. Torre J., Soui A., Poncet A., Busseret C., Lemiti M., Bremond G., Guillot G., Gonzalez O., Garrido B., Morante J.R., Bonafos C. Optical properties of silicon nanocrystal LEDs // *Physica E.* 2003. V.16. P.326.

106. Zacharias M., Heitmann J., Scholz R., Kahler U., Schmidt M., Bläsing J. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.80. P.661.
107. Heitmann J., Schmidt M., Zacharias M., Timoshenko V.Yu., Lisachenko M.G., Kashkarov P.K. Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals // *Mat. Sci.& Engin. B.* 2003. V.105. P.214.
108. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime // *Phys. Rev. B.* 2000. V.62. P.16820.
109. Fujii M., Yosida M., Hayashi S., Yamamoto K. Photoluminescence from SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals and Er: Effects of nanocrystalline size on the photoluminescence efficiency of Er<sup>3+</sup> // *J. Appl. Phys.* 1998. V.84. P.4525.
110. Seo S.-Y., Shin J.H. Exciton–erbium coupling and the excitation dynamics of Er<sup>3+</sup> in erbium-doped silicon-rich silicon oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.78. P.2709.
111. Shin J.H., Kim M., Seo S., Lee C. Composition dependence of room temperature 1.54 μm Er<sup>3+</sup> luminescence from erbium-doped silicon: oxygen thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V.72. P.1092.
112. Priolo F., Franzo G., Pacifici D., Vinciguerra V., Iacona F., Irrera A. Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals // *J. Appl. Phys.* 2001. V.89. P.264.
113. Wojdak M., Klik M., Forcales M., Gusev O.B., Gregorkiewicz T., Pacifici D., Franzò G., Priolo F., Iacona F. Sensitization of Er luminescence by Si nanoclusters // *Phys. Rev. B.* 2004. V.69. P.233315.
114. Kik P.G., Brongersma M.L., Polman A. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.76. P.2325.
115. Kik P.G., Polman A. Exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub> // *Mat. Sci.& Engin. B.* 2001. V.81. P.3.
116. Kik P.G., Polman A. Exciton-erbium interactions in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub> // *J. Appl. Phys.* 2000. V.88. P.992.
117. Schmidt M., Heitmann J., Scholz R., Zacharias M. Bright luminescence from erbium doped nc-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices // *J. Non-Cryst. Solids.* 2002. V.299–302. P.678.
118. Schmidt M., Zacharias M., Richter S., Fischer P., Veit P., Bläsing J., Breeger B. Er doping of nanocrystalline-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices // *Thin Solid Films.* 2001. V.397. P.211.

119. Кашкаров П.К., Лисаченко М.Г., Шалыгина О.А., Тимошенко В.Ю., Каменев Б.В., Schmidt M., Heitmann J., Zacharias M. Фотолюминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  в слоях квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния // ЖЭТФ. 2003. Т.124. В.12. С.1255.
120. Timoshenko V.Yu., Lisachenko M.G., Kamenev B.V., Shalygina O.A., Kashkarov P.K., Heitmann J., Schmidt M., Zacharias M. Highly efficient sensitizing of erbium ion luminescence in size-controlled nanocrystalline Si/SiO<sub>2</sub> superlattice structures // Appl. Phys. Lett. 2004. V.84. P.2512.
121. Timoshenko V.Yu., Lisachenko M.G., Shalygina O.A., Kamenev B.V., Zhigunov D.M., Teterukov S.A., Kashkarov P.K., Heitmann J., Schmidt M., Zacharias M. Comparative Study of Photoluminescence of Undoped and Erbium-Doped Size-Controlled Nanocrystalline Si/SiO<sub>2</sub> Multilayered Structures // J. Appl. Phys. 2004. V.96. P.2254.
122. Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Лисаченко М.Г., Шалыгина О.А., Тимошенко В.Ю., Schmidt M., Heitmann J., Zacharias M. Эффективная люминесценция ионов эрбия в системах кремниевых нанокристаллов // ФТТ. 2004. Т.146. В.1. С.105.
123. Imakita K., Fujii M., Yamaguchi Y., Hayashi S., Interaction between Er ions and shallow impurities in Si nanocrystals within SiO<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 2005. V.71. P.115440.
124. Yassievich I.N., Moskalenko A.S. Excitation mechanism of erbium photoluminescence in bulk silicon and silicon nanostructures // Mat. Sci. & Engin. B. 2003. V.105. P.192.
125. Fujii M., Imakita K., Watanabe K., Hayashi Sh. Coexistence of two different energy transfer processes in SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals and Er // J. Appl. Phys. 2004. V.95. P.272.
126. Yassievich I.N., Moskalenko A.S., Prokofiev A.A. Microscopic theory for excitation of erbium ions via silicon nanocrystals in silicon dioxide // Opt. Mat. 2006. V.28. P.810.
127. Franzò G., Vinciguerra V., Priolo F. The excitation mechanism of rare-earth ions in silicon nanocrystals // Appl. Phys. A. 1999. V.69. P.3.
128. Fujii M., Yoshida M., Kanzava Y., Hayashi S., Yamamoto K. 1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped into SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to  $\text{Er}^{3+}$  // Appl. Phys. Lett. 1997. V.71. P.1198.
129. Fuhs W., Ulber I., Weise G.r, Bresler M.S., Gusev O.B., Kuznetsov A.N., Kudoyarova V.Kh., Terukov E.I., Yassievich I.N. Excitation and temperature quenching of Er-induced luminescence in *a*-Si:H(Er) // Phys. Rev. B. 1997. V.56. P.9545.
130. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids.- Pergamon. New York. 1985. V.1. 321P.

131. Технология СБИС под ред. Ю.Д. Чистякова – М. Мир. 1986. Кн.1,2. 857С.
132. Takahei K., Taguchi A., Horikoshi Y., Nakata J. Atomic configuration of the Er-O luminescence center in Er-doped GaAs with oxygen codoping // *J. Appl. Phys.* 1994. V.76. P.4332.
133. Takahei K., Hogg R.A., Taguchi A. Energy-transfer processes in oxygen-codoped GaAs:Er // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996. V.422. P.267.
134. Hashimoto M., Yanase A., Harima H., Katayama-Yoshoda H. Determination of the atomic configuration of Er-O complexes in silicon by the super-cell FLAPW method // *Physica B.* 2001. Vols. 308-310. P. 378.
135. Ishii M., Komukai Y. Theoretical prediction of local distortion in an ErO<sub>6</sub> cluster: Stabilization of a C<sub>4v</sub> structure by a rack and pinion effect // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.80. P. 3430.
136. Sauer R., Weber J., Stolz J., Weber E.R., Küstersand K.-H., Alexander H. Dislocation-related photoluminescence in silicon // *Appl. Phys. A.* 1985. V.36. P.1.
137. Vinh N.Q., Przybylińska H., Krasil'nik Z.F., Gregorkiewicz T. Microscopic structure of Er-related optically active center in crystalline Si // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V.90. P.066401.
138. Vinh N.Q., Przybylińska H., Krasil'nik Z.F., Andreev B.A., Gregorkiewicz T. Observation of Zeeman effect in photoluminescence of Er<sup>3+</sup> ion imbedded in crystalline silicon // *Physica B: Physics of Condensed Matter.* 2001. V.308-310. P.340.
139. Vinh N.Q. Optical properties of isoelectronic centers in crystalline silicon // PhD Thesis, Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, The Netherlands. 2004. 113P.
140. Uebbing R.H., Wagner P., Baumgart H., and Queisser H.J. Luminescence in slipped and dislocation-free laser-annealed silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V.37. P.1078.
141. Weronek K. Untersuchung der optischen Eigenschaften von Versetzungen in Silizium und Germanium // Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften. 1992. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. Stuttgart. S.64.
142. Majima A., Uekusa S., Ootake K., Abe K. and Kumagai M. Optical direct and indirect excitation of Er<sup>3+</sup> ions in silicon // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. V.301. P.107.
143. Zhao X., Hirakawa K., and Ikoma T. Intracenter transitions in triply ionized erbium ions diffused into III-V compound semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V.54. P.712.
144. Bantien F., Bauser E., and Weber J. Incorporation of erbium in GaAs by liquid-phase epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1987. V.61. P.2803.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

БГУИР	– Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ВИМС	– метод масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS в английском варианте),
ВФЛ	– спектроскопия возбуждения фотолюминесценции (PLE в английском варианте),
ИФМ	– институт физики микроструктур Российской академии наук,
РАН	
МЛЭ	– молекулярно-лучевая эпитаксия,
НИФТИ	– Нижегородский исследовательский физико-технический институт при
ННГУ	Нижегородском государственном университете,
ОРР	– метод спектроскопии обратного резерфордовского рассеяния (RBS в английском варианте),
РД	– метод рентгенодифракционного анализа (XRD в английском варианте),
РСГУ	– метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS в английском варианте),
СМЛЭ	– сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия,
МЛЭ	– молекулярно-лучевая эпитаксия,
ФЛ	– фотолюминесценция,
ЭЛ	– электролюминесценция,
a-Si	– аморфный кремний,
c-Si	– монокристаллический кремний,
CZ-Si	– кремний, выращенный методом Чохральского,
EXAFS	– метод анализа протяжённой тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (extended x-ray absorption fine-structure),
FZ-Si	– кремний, полученный методом бестигельной зонной плавки,
HL	– горячие линии фотолюминесценции (hot lines),
μc-Si	– микрокристаллический кремний,
met-Er	– металлический эрбий (источник, используемый в одной из методик сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии),
nc-Si	– нанокристаллический кремний,
PECVD	– метод плазмо-химического осаждения из газовой фазы,
por-Si	– пористый кремний,

- poly-Si – поликристаллический кремний,  
RTA – быстрый термический отжиг (rapid thermal annealing),  
TEM – метод просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy),  
TRIM – программа расчета профилей распределения имплантируемых примесей (TRansport of Ions in Matter).

Защита состоится 7 декабря 2006 г. в 16 часов на заседании специализированного совета Д 002.098.01 при Институте физики микроструктур РАН (603950, г. Нижний Новгород, ГСП-105).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики микроструктур РАН.