

На правах рукописи

СТЕПИХОВА Маргарита Владимировна

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2006

Работа выполнена в Институте физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН), г. Нижний Новгород

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
З.Ф. Красильник

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
В.Г. Голубев

доктор физико-математических наук, профессор  
А.А. Ежевский

Ведущая организация: МГУ, физический факультет, г. Москва

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.

Автореферат разослан 30 октября 2006 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук,  
профессор

К.П. Гайкович

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы

Актуальность исследования кремния, легированного примесью эрбия, связана, прежде всего, с перспективами развития современной базы кремниевой оптоэлектроники. Кремний, как известно, является основным материалом современной микроэлектроники, однако, в силу непрямозонности своей энергетической структуры, не относится к числу эффективно излучающих материалов. Значительные усилия исследователей в последнее время направлены на поиски путей решения этой проблемы. Наиболее перспективными здесь следует считать направления, связанные с развитием низкоразмерных структур на кремнии и твердых растворах кремния-германия, гетероструктур кремний-прямозонный полупроводник, структур, использующих излучательные свойства структурных дефектов в кремнии и др. (см., например, обзоры [1,2]).

Легирование кремния примесями редкоземельных элементов, в частности примесью эрбия, также рассматривается как одно из перспективных направлений в этой области и представляет значительный интерес с точки зрения создания источников излучения на кремнии для волоконно-оптических систем связи, оптических соединений в схемах современных компьютеров, включая соединения на меж- и внутрочиповом уровне, для схем и устройств интегральной оптоэлектроники. В этой связи особое значение приобретает развитие технологий формирования структур Si:Er, излучающих на длине волны 1,54 мкм, соответствующей внутриатомному переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , выявление природы оптически активных центров, формируемых с участием ионов эрбия в кремнии, и их микроскопической структуры, механизмов взаимодействия редкоземельных ионов с другими примесями в полупроводниковой матрице, изучение процессов возбуждения и девозбуждения редкоземельного иона.

## Цели работы

1. Исследование условий формирования оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$  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**

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-Si:Er*, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), обнаружен и изучен новый оптически активный центр иона  $Er^{3+}$  - центр *Er-1*, относящийся к кислород-содержащим центрам иона  $Er^{3+}$  орторомбической симметрии.

4. Разработаны и исследованы низкоразмерные структуры пористого кремния, легированные эрбием электролитическим методом. Выделены два типа оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  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  $Er^{3+}$ , локализованными в аморфном приповерхностном слое пористого кремния оксидной природы.

5. Показано, что преимущественный вклад в сигнал ФЛ структур *por-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-Si:Er* в режиме пробоя *p-n* перехода и наблюдаемый сигнал ЭЛ при комнатной температуре связаны с формированием в структурах центров иона  $Er^{3+}$  в  $SiO_x$  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  $\text{c-Si:Er}$  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  $\text{c-Si:Er}$  – периодические, селективно легированные структуры  $\text{Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si}$ , характеризующиеся повышенной интенсивностью ФЛ;

- определены условия формирования диодных структур на основе  $\text{c-Si:Er}$ , 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 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  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, происходит формирование преимущественно одного типа центров люминесценции, связанных с примесью эрбия – кислородсодержащего 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  $\text{Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si}$  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.

### **Личный вклад автора в получение результатов**

- Основной вклад в обнаружение и описание кислород-содержащих центров иона  $\text{Er}^{3+}$  аксиальной симметрии и преципитатного  $\text{SiO}_x\text{:Er}$  центра в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er (совместно с W. Jantsch, A. Kozanecki, S. Lanzerstorfer, H. Przybylinska [A2,A7,A13,A14,A19]).
- Равноценный вклад в описание центра иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er (совместно с W. Jantsch, L. Palmeshofer, H. Przybylinska [A1,A2]).
- Определяющий вклад в обнаружение и равноценный - в изучение оптически активного центра иона  $\text{Er}^{3+}$  орторомбической симметрии в эпитаксиальных слоях c-Si:Er, полученных методом сублимационной МЛЭ (совместно с А.Ю. Андреевым, Б.А. Андреевым, В.П. Кузнецовым, H. Przybylinska, N.Q. Vinh [A6,A10,A11,A16,A17,A26,A27]).
- Равноценный вклад в изучение особенностей люминесценции селективного легированных структур Si//Si:Er/Si.../Si:Er/Si (совместно с Б.А. Андреевым, В.П. Кузнецовым, А.О. Солдаткиным, В.Б. Шмагиным [A6,A8,A17,A21,A24, A26]).
- Определяющий вклад в формирование структур *por*-Si:Er и исследование оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$  в низкоразмерных структурах пористого кремния (совместно с Н.В. Гапоненко, W. Jantsch, G. Kocher, M. Schoisswohl [A3,A4,A9,A12]).

### **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 “Нанофотоника” (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-A27]. Полный список опубликованных работ по теме диссертации, включающий 27 статей в реферируемых научных журналах и сборниках, и 29 публикаций в сборниках тезисов докладов и трудов конференций, симпозиумов и совещаний, приводится в заключительном разделе диссертационной работы.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 144 страницы, включая 66 рисунок и 3 таблицы. Список цитируемой литературы включает в себя 144 наименования, список публикаций автора по теме диссертации - 56 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована 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. Приводятся 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 (разделы 1.1 и 1.2). В разделе 1.3 обсуждаются имеющиеся 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 исследования (раздел 1.5).

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

В разделе 2.1 приведены данные об образцах  $\text{c-Si:Er}$ , полученных методом ионной имплантации. В работе рассматривались 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 структур  $\text{c-Si:Er}$  изложен в разделе 2.2. Для роста структур  $\text{c-Si:Er}$  в работе использовались две методики сублимационной МЛЭ: методика роста из поликристаллического источника кремния, легированного эрбием, и методика роста из отдельных источников монокристаллического кремния и металлического источника Er. Приводятся данные исследований элементного состава и структурных параметров выращенных слоев, полученные методами вторичной ионной масс-спектрометрии и спектроскопии обратного резерфордского рассеяния.



В разделе 2.3 описаны условия получения слоев пористого кремния и методы легирования редкоземельной примесью. В работе рассматривались методы электролитического легирования и легирования слоев *por*-Si из эрбий-содержащих золь-гель пленок, где были использованы эрбий-содержащие пленки оксидов кремния, титана и железа.

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

В заключение, в разделе 2.5 дано описание методов 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. Основное внимание уделялось выделению в спектрах фото- и электролюминесценции отдельных серий линий, связанных с оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , анализу структуры и симметрии наблюдаемых центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , исследованию влияния солегирующих примесей и проблемам температурного гашения люминесценции редкоземельной примеси.

Наиболее хорошо воспроизводимым в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er является центр иона  $\text{Er}^{3+}$  кубической симметрии с характерной структурой спектра, представленной пятью линиями в люминесцентной серии:  $6504,8 \text{ см}^{-1}$ ,  $6426,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6348,0 \text{ см}^{-1}$ ,  $6256,0 \text{ см}^{-1}$  и  $6087,0 \text{ см}^{-1}$  (центр Er-C, рис. 1а) – раздел 3.1. По результатам исследований, проведенных для нескольких серий образцов c-Si:Er, полученных при разных условиях имплантации и процедурах отжига, показано, что наблюдаемый центр кубической симметрии формируется как в материале Si, полученном методом бестигельной зонной плавки (FZ-Si), так и методом Чохральского (CZ-Si). В зависимости от условий имплантации, максимум сигнала ФЛ центра Er-C достигается в ионно-имплантированных слоях при концентрациях примеси  $\text{Er} \sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Показано, что центр формируется в образцах, прошедших стадию отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, либо 15 с, а также при двухстадийном отжиге при температурах  $600$  и  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и 15 с, соответственно. По результатам проведенного расчета энергетического расщепления мультиплетов  $^4\text{I}_{15/2}$  и  $^4\text{I}_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  методом эквивалентных операторов сделан вывод о  $T_d$  симметрии центра с положением внедрения иона  $\text{Er}^{3+}$  в решетке кремния.

Другими оптически активными центрами иона  $\text{Er}^{3+}$ , детектируемыми в спектрах ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er являются кислород-

содержащие центры аксиальной симметрии, так называемые центры Er-O1 и Er-O2, представленные в спектрах фотолюминесценции сериями линий: 6507,5 см<sup>-1</sup>, 6472,8 см<sup>-1</sup>, 6437,3 см<sup>-1</sup>, 6384,3 см<sup>-1</sup>, 6314,5 см<sup>-1</sup>, 6229,0 см<sup>-1</sup>, 6173,0 см<sup>-1</sup> (серия Er-O1, рис. 1b) и 6508,6 см<sup>-1</sup>, 6471,0 см<sup>-1</sup>, 6438,2 см<sup>-1</sup>, 6386,0 см<sup>-1</sup>, 6314,5 см<sup>-1</sup>, 6229,0 см<sup>-1</sup>, 6173,0 см<sup>-1</sup> (серия Er-O2). Центры этого типа формируются в материалах CZ-Si при уровнях легирования Er < 5·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и в материалах FZ-Si, дополнительно имплантированных кислородом. В отличие от центра кубической симметрии, для кислород-содержащих центров иона Er<sup>3+</sup> характерны пониженные температуры отжига (800°C в течение 30 мин) и кратковременные отжиги при температуре 900°C в течение 15 с.

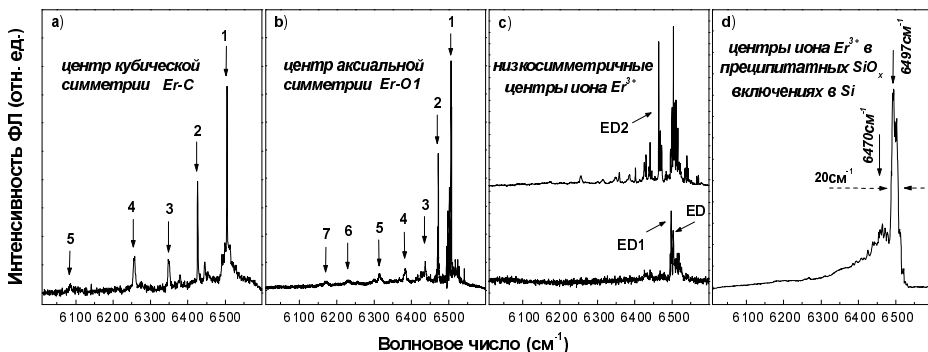


Рис. 1. Спектры ФЛ оптически активных центров иона Er<sup>3+</sup>, идентифицированных в ионно-имплантированных слоях c-Si:Er.

Значительный вклад в сигнал ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er вносят также низкосимметричные центры иона Er<sup>3+</sup>, связанные со структурными нарушениями решетки кремния (рис. 1c): ED-1 – комплексы иона Er<sup>3+</sup> с радиационными дефектами, стабильные при процедурах отжига 900°C, 30 мин (6498,5 см<sup>-1</sup>, 6498,3 см<sup>-1</sup>, 6498,0 см<sup>-1</sup>, 6497,5 см<sup>-1</sup>); ED-2 – комплекс иона Er<sup>3+</sup> с радиационными дефектами и кислородом, отжигаемый при температуре 900°C (6464,4 см<sup>-1</sup>); ED – центр, возникающий в материалах CZ-Si и FZ-Si при повышенных дозах имплантации Er и O (6504,1 см<sup>-1</sup> и 6503,4 см<sup>-1</sup>); а также центры иона Er<sup>3+</sup> с характерным положением линий ФЛ в высокоэнергетической области спектра, относящиеся, предположительно, к комплексам ионов эрбия с протяженными дефектами в кремнии (6528 см<sup>-1</sup>, 6538 см<sup>-1</sup>, 6549,4 см<sup>-1</sup>).

Наибольший интерес с точки зрения достижения эффективной люминесценции при комнатной температуре, в частности ЭЛ, представляют центры иона Er<sup>3+</sup> в SiO<sub>x</sub> преципитатных включениях в кремнии. Спектры ФЛ

этих центров аналогичны спектрам иона  $\text{Er}^{3+}$  в кварцевых стеклах и пленках оксида кремния и представлены неоднородно уширенной линией ФЛ с максимумом на длине волны  $6497 \text{ см}^{-1}$  и характерным плечом в диапазоне  $6470 \text{ см}^{-1}$ , ширина линии ФЛ основного максимума составляет  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 1d). Наблюдаемые центры формируются при  $T > 950^\circ\text{C}$  и длительности отжига  $> 30$  мин в образцах с высоким содержанием кислорода ( $[\text{O}] \geq 10 \cdot [\text{Er}]$ ), т.е. в условиях, известных из литературы как условия формирования  $\text{SiO}_x$  преципитатных включений в Si. По результатам исследований диодных структур с ионно-имплантированными слоями c-Si:Er показано, что формирование центров этого типа является необходимым для достижения интенсивной электролюминесценции при комнатной температуре в режиме пробоя *p-n* перехода.

В разделе 3.2 рассмотрено влияние дефектов и примесей на интенсивность сигнала ФЛ ионно-имплантированных слоев c-Si:Er. В люминесцентном отклике слоев c-Si:Er выделены серии линий ФЛ дислокационной природы (линии D1 и D2 в серии линий «дислокационной люминесценции» [3]), отличающиеся характерными температурными зависимостями и зависимостями от давления (при гидростатическом давлении линии D1 и D2 смещаются в длинноволновую область спектра, величина смещения составляет  $\sim -2 \text{ мэВ/кбар}$ ). Высказано предположение о локализации структурных нарушений кремниевого слоя вблизи границы профиля распределения эрбиевой примеси. Показано, что солегиrowание 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 Er -  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) приводит к уменьшению сигнала ФЛ (примерно в 6 раз), связанного с примесью Er, без существенных изменений структуры спектра. Наблюдаемое влияние примесей В и Р объясняется процессами оже-девозбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

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 с толщинами промежуточных (Si) и легированных эрбием (Si:Er) слоев 1,7 – 100 нм.

Показано, что в зависимости от условий роста и последующей процедуры отжига, в эпитаксиальных слоях c-Si:Er, выращенных из поликристаллического источника, формируются центры преципитатного  $\text{SiO}_x\text{:Er}$  типа, кислород-содержащий центр Er-O1 и новый, впервые идентифицированный в этих материалах, центр Er-1 (рис. 2). Центр Er-1 формируется в эпитаксиальных слоях

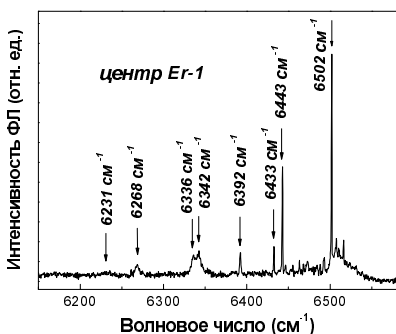


Рис. 2. Спектр ФЛ оптически активного центра Er-1, наблюдаемого в эпитаксиальных слоях c-Si:Er, выращенных методом сублимационной МЛЭ.

характеризуется минимальной, из известных в литературе, шириной линии ФЛ основного перехода ( $< 10$  мкэВ) [A27].

В слоях c-Si:Er, выращенных из металлического источника Er, наиболее интенсивный сигнал ФЛ наблюдается при относительно низких уровнях легирования редкоземельной примесью ( $[Er] \leq 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Показано, что в образцах этого типа преобладающую роль играют углерод-содержащие центры иона Er<sup>3+</sup> с положением линий ФЛ, смещенным в низкоэнергетическую область спектра ( $\lambda_{\text{emiss}} = 6489 - 6493$  см<sup>-1</sup>).

По результатам исследований серии селективно легированных структур Si//Si:Er/Si...Si:Er/Si показано, что интенсивность ФЛ структур этого типа значительно превышает интенсивность ФЛ однородно легированных слоев Si//Si:Er и зависит от параметров промежуточных слоев Si. Наблюдаемое увеличение интенсивности ФЛ не связано с формированием новых оптически активных центров иона Er<sup>3+</sup> и объясняется увеличением темпа генерации экситонов в нелегированных кремниевых слоях и, как следствие, увеличением эффективности возбуждения редкоземельной примеси.

Полученное значение внутренней квантовой эффективности фотолуминесценции эпитаксиальных структур c-Si:Er при температуре 4,2 К превышает 20% (при мощности возбуждающего излучения 4 мВт) [A25,26].

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.

c-Si:Er с высоким содержанием кислорода, выращенных при температурах роста  $> 500^\circ\text{C}$ , а также наблюдается в результате трансформации кислород-содержащих центров иона Er<sup>3+</sup> в процессе отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Исследования расщепления энергетических уровней мультиплетов иона Er<sup>3+</sup> в магнитном поле [4] позволили сделать вывод об орторомбической ( $C_{2v}$ ) симметрии центра с положением внедрения иона Er в решетке кремния. Центр Er-1, формируемый в эпитаксиальных слоях c-Si:Er,

Показано, что гашение сигнала ФЛ эрбиевых центров в интервале температур от 20 до 100 К обусловлено процессами термической деактивации экситонов, связанных на примеси Er. Энергия связи экситонов определяется типом оптически активного центра и варьируется в диапазоне от 9 до 15 мэВ. По результатам исследований показано, что в области температур выше 100 К энергия деактивации эрбиевой фотолуминесценции изменяется в интервале от 70 до 150 мэВ и непосредственно зависит от условий формирования образцов. Наблюдаемое гашение ФЛ в высокотемпературной области объясняется процессами оже-девозбуждения ионов  $Er^{3+}$  на свободных носителях заряда.

В спектрах ФЛ при повышенных температурах выделены серии “горячих” линий ФЛ, соответствующих переходам с возбужденных уровней мультиплета  $^4I_{13/2}$  на уровни мультиплета  $^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$ .

По результатам спектрального анализа ФЛ построены энергетические диаграммы расщепления мультиплетов  $^4I_{15/2}$  и  $^4I_{13/2}$  иона  $Er^{3+}$  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, рассмотрены особенности формирования оптически активных центров иона  $Er^{3+}$  в этих материалах, где

особое внимание уделялось 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 (рис. 3а). По результатам сравнительных измерений ФЛ структур *por-Si*/эрбий-содержащие золь-гель пленки и порошков исходных золь-гелей делается вывод о преимущественной

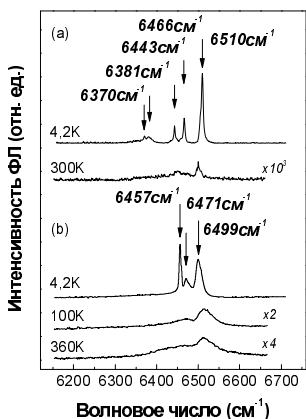


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов *por-Si:Er*, полученных методом нанесения эрбий-содержащих золь-гель пленок (образец с пленкой ксерогеля оксида железа – (а)) и легированных электролитически – (б).

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 (раздел 4.2), обнаружено формирование двух типов оптически активных центров иона  $\text{Er}^{3+}$ , различающихся временами релаксации и температурными зависимостями сигнала ФЛ. 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 волн  $6499 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3б). Проведенные измерения спектроскопии возбуждения ФЛ в диапазонах длин волн 740 – 860 нм и 950 – 1020 нм (раздел 4.3) позволили сделать вывод о природе и местоположении наблюдаемых центров редкоземельного иона. 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  $6457 \text{ см}^{-1}$  и  $6471 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3б), характеризуемый сильным гашением сигнала ФЛ при повышенных температурах ( $T > 60 \text{ К}$ ), 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 поля. По результатам исследований спектроскопии возбуждения ФЛ и спектроскопии ФЛ с селективным возбуждением для центра построена энергетическая диаграмма расщепления мультиплетов  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  и  $^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ .

**Заключение** содержит основные результаты, полученные в работе.

## Основные результаты работы

1. Методом фотолуминесцентной спектроскопии высокого разрешения идентифицированы оптически активные центры иона  $\text{Er}^{3+}$  в ионно-имплантированных слоях *c-Si:Er*: центр 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 Er-O1 и 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  $\text{Er-1}$  симметрии ниже кубической; углерод-содержащий центр иона  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдаемый в эпитаксиальных слоях  $\text{c-Si:Er}$ , выращенных из металлического источника  $\text{Er}$ .

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

### **Список цитируемой литературы**

1. Towards the First Silicon Laser / Eds. L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. V.93. Kluwer Academic Publishers. - 2003. - 482P.
2. Ossicini, S. Light Emitting Silicon for Microphotonics / S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo // Springer Tracts in Modern Physics. V.194. Springer-Verlag. Berlin - Heidelberg. - 2003. - 282P.

3. Sauer, R. Dislocation-related photoluminescence in silicon / R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.-H. Küstersand, H. Alexander // *Appl. Phys. A.* - 1985. - V.36. - P.1.
4. Vinh, N.Q. Microscopic structure of Er-related optically active center in crystalline Si / N.Q. Vinh, H. Przybylińska, Z.F. Krasil'nik, T. Gregorkiewicz // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - V.90. - P.066401.

### **Список публикаций автора по теме диссертации**

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



Sergeev, V.E. Borisenko, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, W. Jantsch, J.C. Pivin, A.S. Baran, A.I. Rat'ko // *J. Lumin.* - 1999. - V.80. - P.399-403.

A10. Андреев, А.Ю. Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии / А.Ю. Андреев, Б.А. Андреев, М.Н. Дроздов, В.П. Кузнецов, З.Ф. Красильник, Ю.А. Карпов, Р.А. Рубцова, М.В. Степихова, Е.А. Ускова, В.Б. Шмагин, Н. Ellmer, L. Palmetshofer, K. Piplits, H. Hutter // *ФТП.* - 1999. - Т.33., вып.2. - С.156-160.

A11. Andreev, A.Yu. Optical Er-doping of Si during sublimational molecular beam epitaxy / A.Yu. Andreev, B.A. Andreev, H. Ellmer, H. Hutter, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, S. Lanzerstorfer, L. Palmetshofer, K. Piplits, R.A. Rubtsova, N.S. Sokolov, V.B. Shmagin, M.V. Stepikhova, E.A. Uskova // *Journal of Crystal Growth.* - 1999. - V.201/202. - P.534-537.

A12. Stepikhova, M., 1.54  $\mu\text{m}$  infrared photoluminescence phenomena in Er doped porous silicon / M. Stepikhova, L. Palmetshofer, W. Jantsch, H.J. von Bardeleben, N. Gaponenko // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - V.74, No.4. - P.537-539.

A13. Jantsch, W. Status, hopes and limitations for the Si:Er- based 1.54  $\mu\text{m}$  emitter / W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, M. Stepikhova, H. Preier, L. Palmetshofer // *Solid State. Phenomena.* Scitec Publications. Switzerland. - 1999. - V.69-70. - P.53-62.

A14. Jantsch, W. On the generation of optically active Er centers in Si light emitting diodes / W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, L. Palmetshofer, M. Stepikhova, G. Kocher, H. Preier // *Physica B.* - 1999. - V.273-274. - P.330-333.

A15. Шенгуров, В.Г. Фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм в слоях, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии кремния, и легированных эрбием и кислородом / В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Е.А. Ускова, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, М.В. Степихова // *Изв. АН: Сер. физическая.* - 2000. - Т.64, №2. - С.353-357.

A16. Андреев, Б.А. Оптически активные центры в кремнии, легированном эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии / Б.А. Андреев, А.Ю. Андреев, Д.М. Гапонова, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, А.В. Новиков, М.В. Степихова, В.Б. Шмагин, Е.А. Ускова, S. Lanzerstorfer // *Изв. АН: Сер. физическая.* - 2000. - Т.64, № 2. - С.269-272.

A17. Stepikhova, M.V. Properties of optically active Si:Er and Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> layers grown by the sublimation MBE method / M.V. Stepikhova, B.A. Andreev, V.B. Shmagin, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, W. Jantsch, L. Palmetshofer, H. Ellmer // *Thin Solid Films.* - 2001. - V.381. - P.164-169.

A18. Светлов, С.П. Легирование слоев кремния из сублимирующего источника эрбия в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии / С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, В.Г. Шенгуров, Е.А. Ускова, Г.А. Максимов, Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, М.В. Степихова, Х. Еллмер // *Письма в ЖТФ* - 2000. - Т.26, вып.1. - С.84-89.

- A19. Jantsch, W. Optimisation of Er centers in Si for reverse biased light emitting diodes / W. Jantsch, G. Kocher, L. Palmetshofer, H. Przybylinska, M. Stepikhova, H. Preier // *Mater. Sci. & Eng. B.* - 2001. - V.81. - P.86-90.
- A20. Шенгуров, В.Г. Влияние условий роста на встраивание легирующего редкоземельного элемента в слой кремния в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии / В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, М.В. Степихова, L. Palmetshofer, H. Ellmer // *Изв. АН: Сер. физическая.* - 2001. - Т.65, № 2. - С.289-291.
- A21. Stepikhova, M. Uniformly and selectively doped silicon: erbium structures produced by the sublimation MBE method / M. Stepikhova, B. Andreev, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Kuznetsov, O. Gusev // *Mat. Sci. & Eng. B.* - 2001. - V.81. - P.67-70.
- A22. Шенгуров, В.Г. Солегирирование эрбием и кислородом кремниевых слоев в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии / В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, М.В. Степихова, Д.В. Шенгуров, L. Palmetshofer, H. Ellmer // *ФТП* - 2001. - Т.35, вып.8. - С.954-959.
- A23. Kocher, G. Erbium in SiO<sub>x</sub> environment: ways to improve the 1.54 μm emission / G. Kocher, H. Przybylinska, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, W. Jantsch // *Physica B.* - 2001. - V.308-310. - P.344-347.
- A24. Stepikhova, M. Effect of Selective doping on photo- and electroluminescence efficiency of Si:Er structures / M. Stepikhova, B. Andreev, V. Kuznetsov, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Shmagin, M. Bresler // *Solid State Phenomena.* Scitec Publications. Switzerland. - 2002. - V.82-84 - P. 629-636.
- A25. Андреев, Б.А. Эффективность и температурное гашение люминесценции в эпитаксиальных кремниевых структурах, легированных эрбием / Б.А. Андреев, Т. Грегоркевич, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, Д.И. Курицын, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, В.Б. Шмагин, А.Н. Яблонский, В. Янч // *Изв. АН: Сер. физическая.* - 2003. - Т.67, №2. - С.273-276.
- A26. Krasilnik, Z.F. SMBE grown uniformly and selectively doped Si:Er structures for LEDs and lasers / Z.F. Krasilnik, V.Ya. Aleshkin, B.A. Andreev, O.B. Gusev, W. Jantsch, L.V. Krasilnikova, D.I. Kryzhkov, V.P. Kuznetsov, V.G. Shengurov, V.B. Shmagin, N.A. Sobolev, M.V. Stepikhova, A.N. Yablonsky // 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. Erbium doped silicon single- and multilayer structures for LED and laser applications / Z.F. Krasilnik, B.A. Andreev, T. Gregorkiewicz, W. Jantsch, M.A.J. Klik, D.I. Kryzhkov, L.V. Krasil'nikova, V.P. Kuznetsov, H. Przybylinska, D.Yu. Remizov, V.G.Shengurov, V.B. Shmagin, M.V. Stepikhova, V.Yu. Timoshenko, N.Q. Vinh, A.N. Yablonskiy, D.M. Zhigunov // 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.

СТЕПИХОВА Маргарита Владимировна

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

Автореферат

Подписано к печати 26.10.2006 г. Тираж 100 экз.  
Отпечатано на ризографе в Институте физики микроструктур РАН  
603950, Нижний Новгород, ГСП-105