

## Влияние ионного облучения на структуру и люминесцентные свойства пористого кремния, пропитанного вольфрам-теллуридным стеклом с примесями Er и Yb

© Е.С. Демидов, М.В. Карзанова, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, Д.С. Королев, Д.А. Павлов, А.И. Бобров, О.Н. Горшков, Н.Е. Демидова, Ю.И. Чигиринский

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 19 июля 2013 г.)

С применением просвечивающей электронной микроскопии и элементного анализа показано, что вольфрам-теллуридное стекло (ВТС) с примесью эрбия и иттербия при сплавлении в вакууме при  $500^\circ\text{C}$  проникает в поры пористого кремния (ПК). Обнаружено повышение до 5 раз интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) эрбия на длине волны  $1.54\ \mu\text{m}$  в слоях ПК:ВТС при их облучении ионами  $\text{P}^+$  и  $\text{Ar}^+$ . Это объясняется ионным перемешиванием, которое благоприятствует взаимодействию ионов Er и нанокристаллов Si в ПК, служащих сенсбилизаторами ФЛ, а также расширением области пропитки ПК стеклом. Имплантация более легких ионов  $\text{Ne}^+$  слабо влияет на ФЛ ионов эрбия.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ и РФФИ (гранты № 08-02-97044р, 11-02-00855а).

### 1. Введение

Известна возможность использования нанокристаллов кремния (НК) ( $\text{nc-Si}$ ) и дополнительной примеси иттербия в оксиде кремния  $\text{SiO}_2$  для увеличения эффективности фотолюминесценции (ФЛ)  $\text{Er}^{3+}$  вблизи длины волны  $1.54\ \mu\text{m}$  [1]. Такие структуры представляют интерес для оптоэлектроники на основе кремния. Ранее [2–3] нами исследовалась возможность сконцентрировать в тонкопленочной структуре полезные свойства одного из самых эффективных для ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  матричных материалов — вольфрам-теллуридного стекла (ВТС, tungsten-tellurite glass — TTG) — и реализовать многоканальную передачу энергии  $\text{nc-Si} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{nc-Si} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  в процессе сенсбилизации ФЛ Er в пористом кремнии (ПК, porous — silicon-por-Si), пропитанном ВТС с примесями Er и Yb. Было обнаружено, что присутствие нанокристаллов кремния в гетерофазной системе ПК:ВТС способствует усилению более чем на порядок интенсивности ФЛ как эрбия, так и иттербия.

В настоящей работе представлены результаты структурного исследования слоев ПК:ВТС и данные по влиянию на их структуру и люминесцентные свойства облучения ионами электрически активных и инертных элементов.

### 2. Методика эксперимента

В качестве исходных объектов для ионно-лучевой модификации были использованы слои окисленного ПК, содержащие светоизлучающие  $\text{nc-Si}$ , и такие же слои, пропитанные ВТС, легированным Er и Yb, толщиной  $500\ \text{nm}$ . Для сравнения облучению подвергались

также пленки ВТС, нанесенные на подложку Si без пористого слоя. Выбор сорта ионов и режимов ионного облучения был обусловлен соображениями, связанными с процессом накопления радиационных дефектов в нанокристаллах Si и аморфизацией последних. Образцы облучались ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{P}^+$  и  $\text{Ne}^+$  с энергиями 130, 100 и  $80\ \text{keV}$  соответственно и дозами в интервале от  $10^{13}$  до  $10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ . Энергии подбирались таким образом, чтобы средние проецированные пробеги ионов были приблизительно равными и обеспечивали „прострел“ всей толщины сплавленного слоя ВТС.

Для анализа структуры и дефектного состава исходных и облученных образцов в зависимости от дозы ионного облучения применялись просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в комбинации с локальной электронной дифракцией и элементным анализом, методы рентгеновской дифракции. Как и в [2,3], для слежения за состоянием наночастиц кремния в ПК применялись методики измерения поперечного транспорта тока и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Поперечные срезы образцов, приготовленные на оборудовании Gatan, исследовались на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F в режиме ПЭМ в светлом поле при различных увеличениях с разрешением до  $0.1\ \text{nm}$ , в режиме электронной дифракции от выбранной области, а также в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с диаметром сечения электронного пучка  $1\ \text{nm}$  с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-MAX для изучения элементного состава.

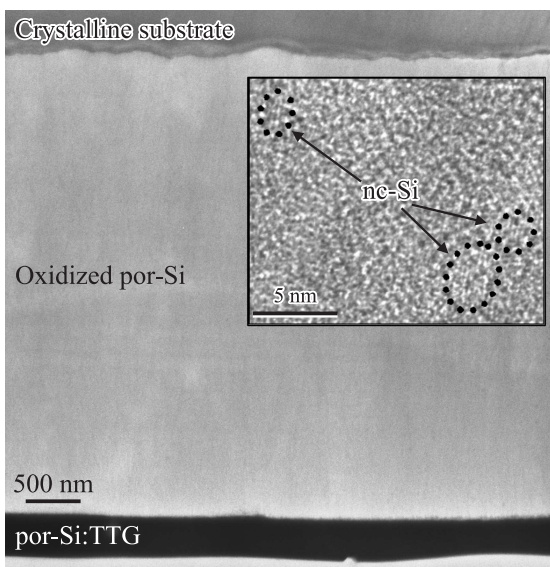
Эволюция дефектного состава при облучении изучалась методом ЭПР при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона Bruker EMX+.

Интегральная информация о структуре образцов была получена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон-УМ-1 в геометрии Брэгга-Брентано. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ .

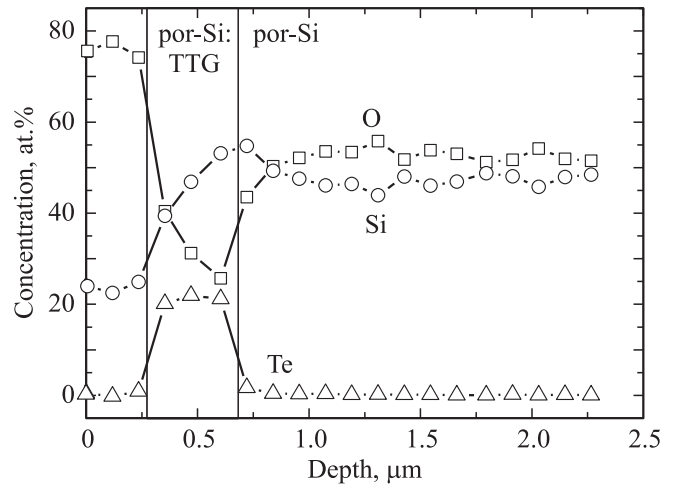
ФЛ измерялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн  $350\text{--}900\text{ nm}$  при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 337\text{ nm}$ , а также в диапазоне длин волн  $900\text{--}1650\text{ nm}$  при возбуждении импульсным лазером YAG: Nd на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

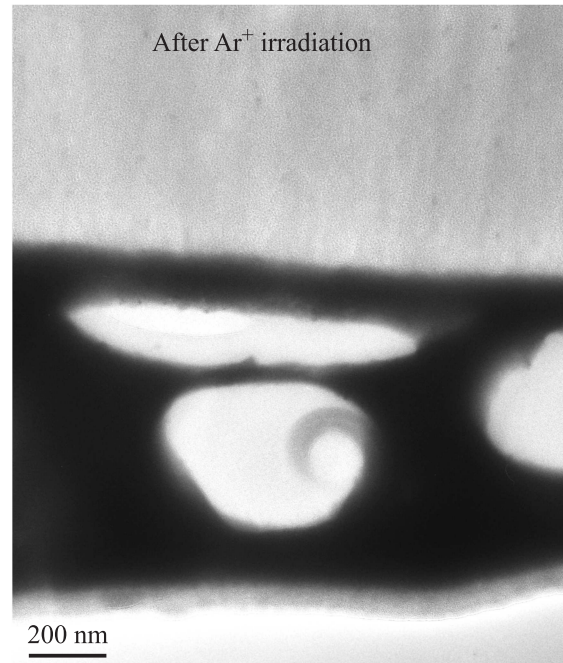
СПЭМ-изображение поперечного среза образца ПК, пропитанного ВТС, приведено на рис. 1, а на рис. 2 показаны профили распределения химических элементов в таком образце вдоль оси, перпендикулярной границе раздела ПК: ВТС. Вставка на рис. 1 демонстрирует изображение ПЭМ высокого разрешения исходного окисленного слоя ПК, на котором выявляются НК Si с размерами  $2\text{--}5\text{ nm}$  в  $\text{SiO}_2$ , сохраняющие (по данным электронной дифракции) ориентацию исходной подложки Si. Морфология и структура пропитанного слоя ПК: ВТС (наличие nc-Si и фазы  $\text{SiO}_2$ ), к сожалению, оказались неразличимыми в результате сильного поглощения просвечивающих электронов тяжелыми элементами в ВТС. Тем не менее из сопоставления данных СПЭМ и элементного анализа видно, что слой с темным контрастом, обозначенный на рис. 1 как por-Si: TTG, согласно данным рис. 2, содержит кремний и теллур, т.е. действительно произошла пропитка стеклом пор в ПК. Этот факт также подтверждается многократным



**Рис. 1.** СПЭМ-изображение поперечного среза образца ПК, пропитанного ВТС. На вставке приведено изображение ПЭМ высокого разрешения слоя окисленного ПК, содержащего нанокристаллы Si.



**Рис. 2.** Профили распределения элементов по глубине в слое ПК, пропитанном ВТС. Вертикальными линиями показаны границы слоя ПК: ВТС.



**Рис. 3.** СПЭМ-изображение слоя ПК, пропитанного ВТС, после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с дозой  $8 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ .

усилением ФЛ эрбия и иттербия [2,3]. Это усиление связано с отмеченной выше сенсбилизацией ФЛ Eg нанокристаллами Si в ПК, что возможно лишь в условиях непосредственной близости атомов кремния и НК.

Увеличенное изображение СПЭМ слоя ПК, пропитанного ВТС, после облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с дозой  $8 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$  (рис. 3) показывает существенное возрастание толщины слоя, содержащего компоненты ВТС (до  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ). Такое утолщение можно объяснить радиационным стимулированием диффузии компонентов ВТС в ПК. По-видимому, диффузия происходит вдоль

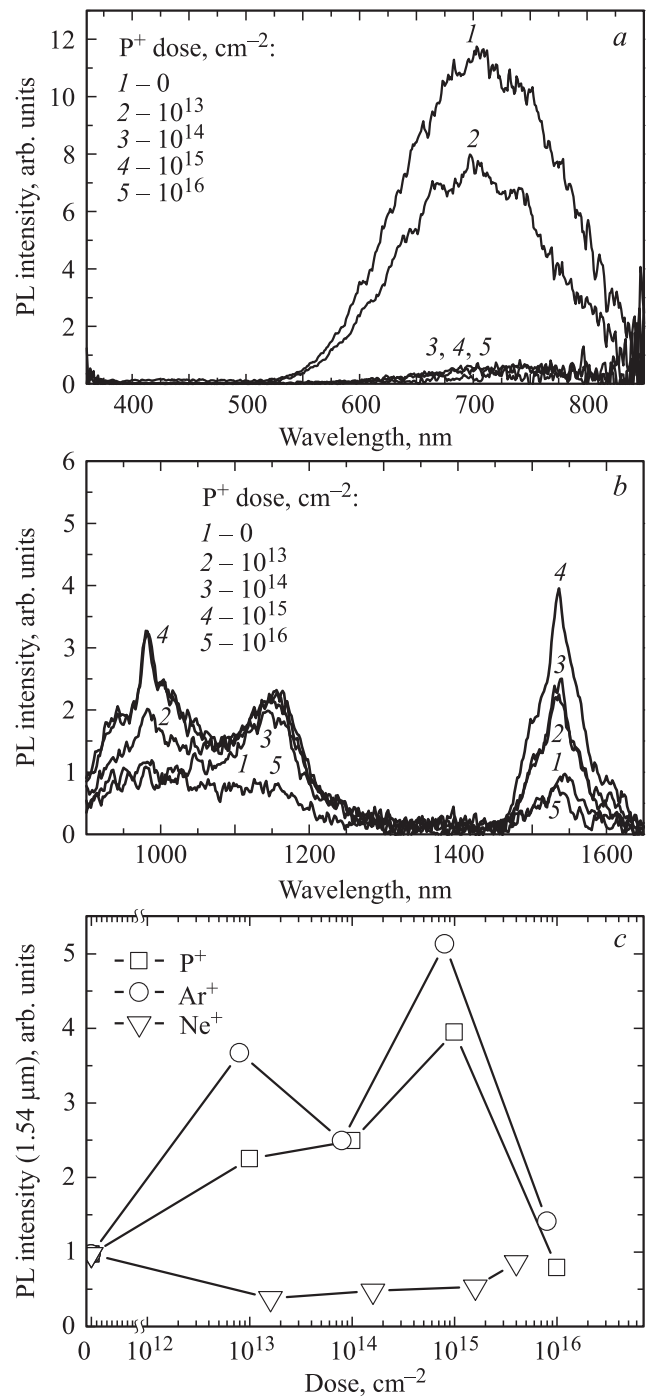
стенок нанопор с последующим их заполнением ВТС. Кроме того, возникли крупные каверны или блистеры, компенсирующие уход вещества ВТС в глубь ПК.

Измерения поперечного транспорта тока показали, что вольт-амперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК : ВТС имели такой же вид, как и для исходных пористых слоев кремния, а именно содержали три участка: линейный при малых токах, участок экспоненциального роста тока с увеличением напряжения и участок, соответствующий выходу из режима кулоновской блокады туннелирования [4,5]. Облучение ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  и  $\text{P}^+$  приводит к дополнительному возрастанию на порядок удельного сопротивления слоев без существенного увеличения числа гранул вдоль линий тока. Одинаковый функциональный вид вольт-амперных характеристик означает, что ионная имплантация таких элементов не приводит к исчезновению наночастиц кремния в слоях ПК : ВТС. Снижение проводимости ПК может быть связано с радиационным распуханием этих слоев.

Данные ЭПР для образцов ПК, имплантированных ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  и  $\text{P}^+$ , показывают рост интенсивности линии с  $g$ -фактором  $\sim 2.0055$ , связанной с известными  $P_b$ -центрами, локализованными на границе  $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$ , или с оборванными связями в аморфном Si. У образцов с пленкой ВТС сигнал ЭПР близок к фону. Пропитка ПК стеклом может уменьшать объемную долю  $\text{nc-Si}$  и  $\text{SiO}_2$  в этом слое вследствие реакции между ВТС и  $\text{SiO}_2$ . Другая причина, благоприятствующая ФЛ  $\text{nc-Si}$ , может быть связана с дислокационной природой  $P_b$ -центров, снятием механических напряжений на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  в результате впаивания ВТС и удалением дислокаций из  $\text{nc-Si}$  [6].

Результаты исследования рентгеновской дифракции демонстрируют немонотонное изменение интенсивности линии (111) от гранул Si с ростом дозы ионного облучения. Эта линия сначала ослабевает вплоть до полного исчезновения (аморфизации) и вновь появляется при больших дозах. Это свидетельствует о неустойчивости аморфного состояния наногранул в процессе облучения.

Во всех вариантах ионного облучения наблюдалось подавление ФЛ от  $\text{nc-Si}$  в ПК (рис. 4, *a*). Это ослабление было меньшим в ПК, пропитанном ВТС. Что касается ФЛ эрбия, то наблюдается повышение ФЛ на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$  до 5 раз при облучении ионами  $\text{P}^+$  и  $\text{Ar}^+$  (рис. 4, *b* и *c*). Такое возрастание интенсивности ФЛ не имеет места при облучении контрольных пленок ВТС на подложках Si (без ПК) и, следовательно, обусловлено повышением эффективности сенсibilизации люминесценции наногранулами кремния в ПК. Эффект объясняется ионным перемешиванием, благоприятствующим уменьшению среднего расстояния между  $\text{nc-Si}$  и атомами эрбия и тем самым энергообмену ионов Er и  $\text{nc-Si}$ , а также расширением области пропитки ПК ВТС (рис. 3). Как уже отмечалось, углублению области пропитки ПК ВТС при ионном облучении могут способствовать размягчение стекла и миграция его компонентов.



**Рис. 4.** Влияние облучения ионами  $\text{P}^+$  на спектры ФЛ в диапазоне 350–850 nm образцов окисленного ПК до впаивания ВТС (*a*) и на спектры ФЛ в диапазоне 900–1650 nm образцов ПК : ВТС (*b*), а также дозовые зависимости интенсивности ФЛ при 1540 nm образцов ПК : ВТС, облученных ионами  $\text{P}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Ne}^+$  (*c*).

Способность облучающих ионов к перемешиванию возрастает с увеличением массы иона [7]. Действительно, в отличие от случаев облучения  $\text{Ar}^+$  и  $\text{P}^+$  имплантация более легких ионов — неона — слабо влияет на ФЛ ионов эрбия.

#### 4. Заключение

С применением методов просвечивающей электронной микроскопии и элементного анализа показано, что ВТС при вплавлении в вакууме при 500°C проникает в поры ПК. Установлено, что облучение ионами  $P^+$ ,  $Ar^+$  и  $Ne^+$  не приводит к исчезновению наночастиц кремния в ПК : ВТС. Обнаружено пятикратное усиление ФЛ эрбия на длине волны  $1.54 \mu m$  при облучении слоев ПК : ВТС ионами  $P^+$  и  $Ar^+$ , которое объясняется ионным перемешиванием, благоприятствующим взаимодействию ионов Er и nc-Si, а также расширением области пропитки ПК ВТС. Углублению области пропитки ПК ВТС при ионном облучении могут способствовать размягчение стекла и миграция его компонентов. Имплантация более легких ионов неона слабо влияет на ФЛ ионов эрбия.

Авторы выражают благодарность В.К. Васильеву за проведение ионной имплантации, а также Н.Д. Малыгину за предоставление данных рентгеновской дифракции.

#### Список литературы

- [1] A. Kozanecki, D. Kuritsyn, W. Jantsch. Opt. Mater. **28**, 850 (2006).
- [2] Е.С. Демидов, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.В. Карзанова, Н.Е. Демидова, Ю.И. Чигиринский, А.Н. Шушунов, Д.И. Тетельбаум, О.Н. Горшков, Е.А. Европейцев. ФТТ **53**, 12, 2294 (2011).
- [3] Е.С. Демидов, М.В. Карзанова, Ю.И. Чигиринский, А.Н. Шушунов, И.Н. Антонов, К.В. Сидоренко. ФТТ bf55, 2, 265 (2013).
- [4] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского **4**, 39 (2007).
- [5] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков. ФТТ **51**, 10, 1894 (2009).
- [6] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Вестн. ННГУ им. Н.И. Лобачевского **1** (8), 22 (2005).
- [7] Ф.Ф. Комаров. Ионная имплантация в металлы. Металлургия, М. (1989). 216 с.