

Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии

© Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова*, И.С. Рассолова, О.Н. Горшков,
М.О. Марычев, М.В. Степихова**, А.М. Шаронов***

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
603950 Нижний Новгород, Россия

** Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

*** Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2006 г.)

Показана возможность формирования силиката эрбия $\text{Er}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ с примесью хрома в тонких слоях пористого кремния. Приводятся данные исследования фотолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса, поперечного транспорта тока в слоях пористого кремния с разным содержанием хрома и эрбия, выращенных на сильно легированных мелкими примесями монокристаллах кремния *n*- и *p*-типа. Фаза $\text{Er}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ с максимумами фотолюминесценции около 1.3 и 1.5 μm проявляется после высокотемпературного отжига при 1000°C. Введение эрбия и отжиг при 700°C в несколько раз увеличивает интенсивность красной фотолюминесценции пористого кремния. Снижение электропроводности пористого кремния свидетельствует о протекании реакции образования силиката эрбия. Наблюдались нелинейные вольт-амперные характеристики с экспоненциальной зависимостью тока от напряжения, что может быть связано с дискретным туннелированием электронов. Впервые наблюдался спектр электронного парамагнитного резонанса от P_b -центров в сильно легированном кремнии *p*-типа.

Работа выполнена при поддержке программ Федерального агентства по образованию РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2005 г. (проект № 4619), 2006–2007 гг. (проект № 2.1.1.4022).

PACS: 76.30.-v, 76.30.Kg, 78.55.-m, 78.55.Mb, 78.67.Bf

Силикат иттрия с примесью четырехвалентного хрома $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ известен как один из возможных лазерных материалов со сравнительно высокой эффективностью фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом при 1230 nm [1] — в районе наиболее высокой прозрачности систем кварцевой волоконной оптики (около 1300 nm). В настоящей работе предпринята попытка синтеза и исследования подобной фазы $\text{Er}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ (с заменой иттрия на изовалентный эрбий) в тонких слоях пористого кремния (ПК). Такой вариант привлекателен возможностью трехканальной излучательной рекомбинации в актуальном для волоконной оптики диапазоне длин волн. Один канал рекомбинации электронов и дырок, как и в обычном ПК, соответствует переходу между квантовыми уровнями наночастиц кремния в диэлектрическом оксиде кремния. Два других — внутрицентровые переходы в d^2 -оболочке иона Cr^{4+} [1] и $4f^{11}$ -оболочке иона Er^{3+} [1,2]. Ранее [3] сообщалось о результатах формирования фазы форстерита с примесью хрома $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ путем пропитки ПК водными растворами солей магния и хрома с последующим отжигом. Такая же простая технология применена и для формирования силиката эрбия с примесью хрома с использованием водных растворов солей Er и Cr. Приводятся данные исследования ФЛ, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поперечного транспорта тока в слоях ПК с разным содержанием хрома и эрбия, выращенных на

сильно легированных мелкими примесями (до уровня $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) монокристаллах кремния *n*- и *p*-типа, чтобы проследить влияние примесей III и V групп на уровень Ферми в ПК и его свойства. Такие структуры интересны и для изучения дискретного туннелирования сквозь атомы переходных элементов [4].

Слои ПК приготавливались так же, как и в [3]. ПК насыщался хромом или хромом и эрбием пропиткой водными растворами CrO_3 и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ с последующей сушкой и окислительным отжигом в печи на воздухе при температурах 700 и 1000°C в течение 10 min. Азотно-кислый эрбий получался растворением оксида Er_2O_3 в азотной кислоте с ее избытком для лучшего растворения оксида. В случае совместного легирования ПК эрбием и хромом эти примеси брались в атомном соотношении 100:1. При легировании только хромом пропитка происходила в 10% водном растворе CrO_3 .

Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре и температуре жидкого азота в двух диапазонах длин волн: 65–1000 nm при возбуждении аргоновым лазером ($\lambda = 488 \text{ nm}$) и 1000–2000 nm при возбуждении лазером с накачкой полупроводниковым диодом на длине волны 530 nm или полупроводниковым лазером ($\lambda = 800 \text{ nm}$). Для регистрации излучения использовалась оптическая схема, включающая монохроматор SP-150 (Stanford Research), дифракционную решетку и детектор: ФЭУ-62 в „красном“ (граничащем с ИК)

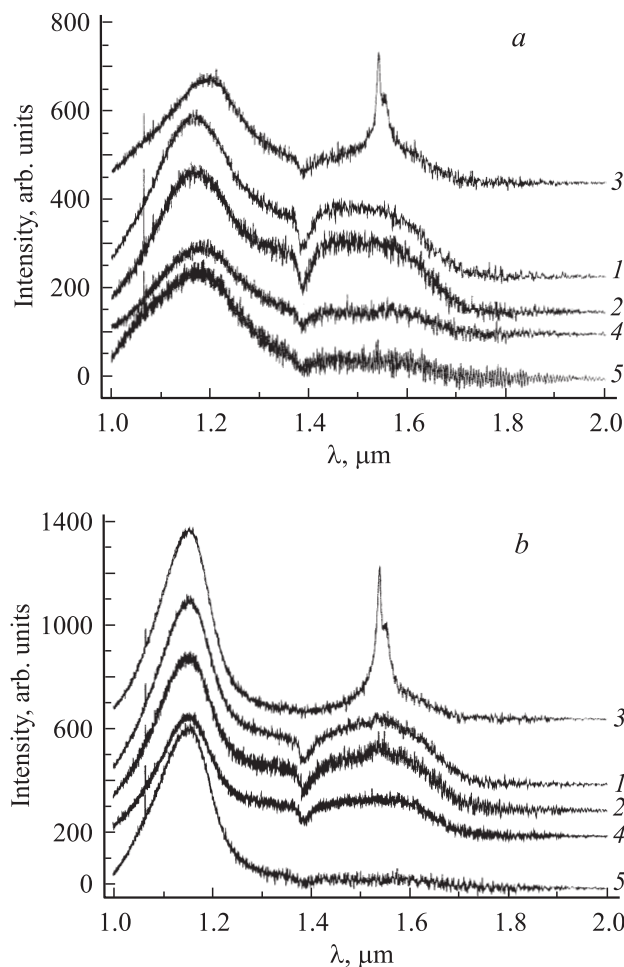


Рис. 1. Спектры ФЛ слоев ПК при возбуждении лазером с накачкой полупроводниковым диодом. $T = 300$ К. *a* — на КДБ 0.005, *b* — на КЭС 0.01. Образцы: 1 — ПК с Er, отжиг при 700°C , 2 — ПК с Er и Cr, отжиг при 700°C , 3 — ПК с Er и Cr, отжиг при 1000°C , 4 — ПК, отжиг при 700°C , 5 — подложка.

диапазоне 650–1000 nm или InGaAs в более дальнем ИК-диапазоне 1000–1650 nm, либо Фурье-спектрометр BOMEM DA3 с германиевым детектором, охлажденным жидким азотом. Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре трехсантиметрового диапазона при 293 и 77 К. Поперечный транспорт тока изучался при 293 К по статическим вольт-амперным характеристикам диодных структур с прослойкой ПК и металлическими индиевыми контактами к кремниевой подложке и ПК.

Как и для $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$, в случае эрбия и хрома в ПК удалось сформировать диэлектрическую фазу, активированную ионами переходных элементов. Наблюдалось излучение около $1.55\ \mu\text{m}$ от внутрицентровых переходов $4f$ -оболочки ионов Er^{3+} в ПК на кремнии n - и p -типа при 77 и 293 К, причем только после отжига при 1000°C . Но на фоне излучения дислокаций с максимумом около 1.16 – $1.18\ \mu\text{m}$ не была заметна ФЛ, характерная для ионов Cr^{4+} в тетраэдрическом окружении (рис. 1).

Кроме того, обнаружилось интересное влияние этих примесей на красную ФЛ наночастиц кремния в ПК и наблюдавшееся ранее [5] стимулированное излучение дислокаций с максимумом 1120–1150 nm. Как видно из рис. 2, присутствие эрбия и отжиг при 700°C приводят к двукратному увеличению интенсивности в ПК на КЭС 0.01 и почти на порядок в ПК на КДБ 0.005. Существенным и сравнимым оказалось влияние в 100 раз меньшего количества хрома. Хром в 1.5–2 раза подавляет красную ФЛ. Отжиг образцов с ПК при 1000°C также подавляет эту люминесценцию, видимо вызывая исчезновение или уменьшение наночастиц кремния вследствие окисления и (по крайней мере для ПК на кристаллах КДБ с Er и Cr) приводя к сдвигу ФЛ в область более коротких длин волн.

В отличие от ранних экспериментов в обсуждаемых здесь опытах в ИК-области ФЛ с максимумом 1120–1150 nm наблюдалась на кристаллах n^+ - и p^+ -кремния со слоем ПК и без него. Интенсивность ее была в 40 раз больше при возбуждении полупроводниковым лазером с $\lambda = 800$ nm, чем при возбуждении

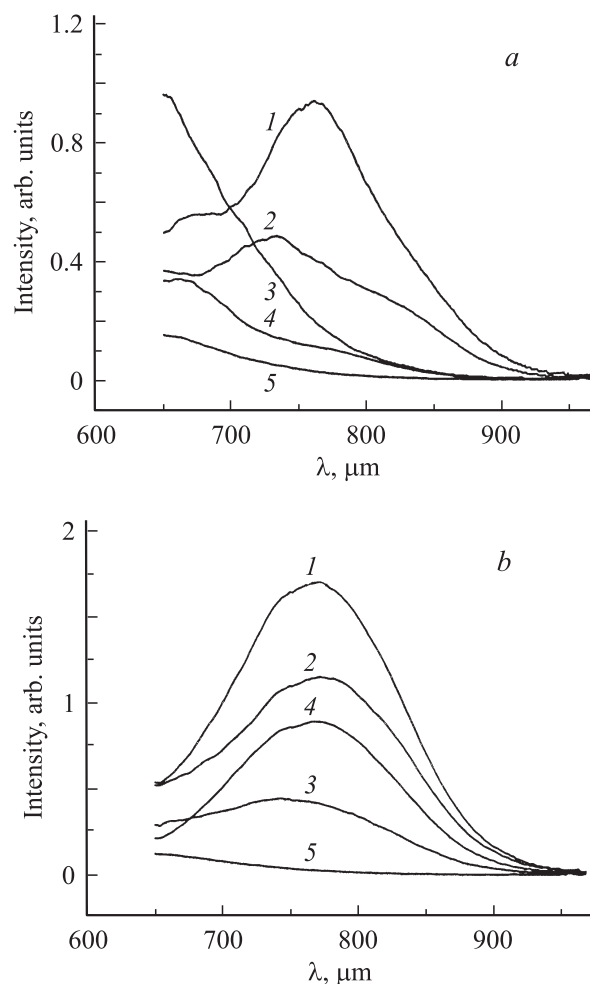


Рис. 2. Спектры ФЛ слоев ПК при возбуждении аргоновым лазером. $T = 300$ К. *a* — на КДБ 0.005, *b* — на КЭС 0.01. Обозначение спектров — то же, что на рис. 1.

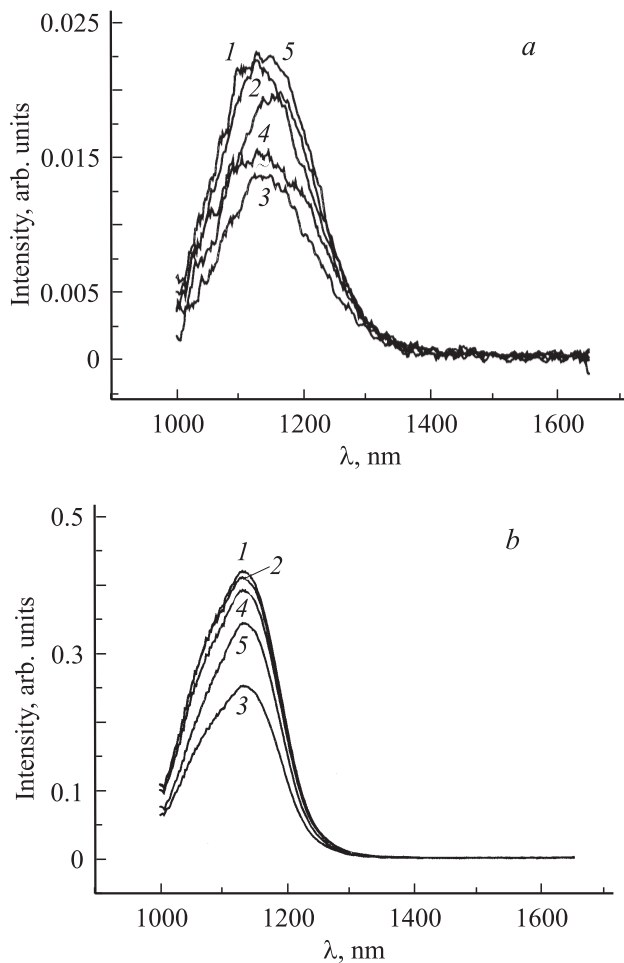


Рис. 3. Спектры ФЛ слоев ПК при возбуждении полупроводниковым лазером. $T = 300\text{ K}$. *a* — на КДБ 0.005, *b* — на КЭС 0.01. Обозначение спектров — то же, что на рис. 1.

аргоновым лазером ($\lambda = 488\text{ nm}$). Наиболее яркой она была на кристаллах КЭС 0.01. Как видно из рис. 3, введение примесей эрбия и хрома и отжиг при 700°C слабо сказываются на высоте пика излучения. Отжиг при 1000°C приблизительно в 2 раза ослаблял эту ФЛ. В случае кристаллов КДБ 0.05 ИК ФЛ с максимумами 1120–1150 nm была на порядок слабее. Как и в случае красной люминесценции, введение в ПК эрбия и отжиг при 700°C слегка увеличивали высоту пика, а добавление хрома уменьшало.

В отожженных при 700°C образцах ПК на КЭС 0.01 с Er и Cr регистрировался анизотропный спектр ЭПР от P_b -центров, как и в [3], при комнатной температуре и 77 K. К такому же эффекту приводили пропитка ПК водным раствором азотно-кислого эрбия и сушка, но без отжига (рис. 4). Причем спектр P_b -центров появился даже в ПК на p^+ -кристаллах КДБ 0.005, чего раньше не наблюдалось [3,6]. По-видимому, это было вызвано окислительным действием избытка азотной кислоты. Большая амплитуда ЭПР P_b -центров в n^+ -кремнии коррелирует с отмеченной выше более интенсивной ФЛ

от дислокаций. Не заметным на фоне окислительных процессов было влияние примесей эрбия и хрома на ЭПР ПК. Как известно [7], P_b -центры подавляют излучательную рекомбинацию. Вероятно, отсутствие ФЛ ионов хрома и эрбия в исследованных слоях ПК связано с большим количеством P_b -центров.

Результаты изучения поперечного транспорта тока в слоях ПК были подобны полученным в [3]. Введение эрбия привело к снижению электропроводности, что свидетельствует о протекании реакции образования силиката этого элемента. Наблюдались существенно нелинейные вольт-амперные характеристики с экспоненциальной зависимостью тока от напряжения, что может свидетельствовать о дискретном туннелировании электронов [8].

Таким образом, показана возможность формирования в ПК силиката эрбия с примесью хрома с максимумом ФЛ около 1.3 и 1.5 μm . Эта фаза проявляется после высокотемпературного отжига при 1000°C . Введение эрбия и отжиг при 700°C в несколько раз увеличивают интенсивность красной ФЛ пористого кремния. Впервые наблюдался спектр ЭПР от P_b -центров в сильно легированном кремнии p -типа КДБ 0.005.

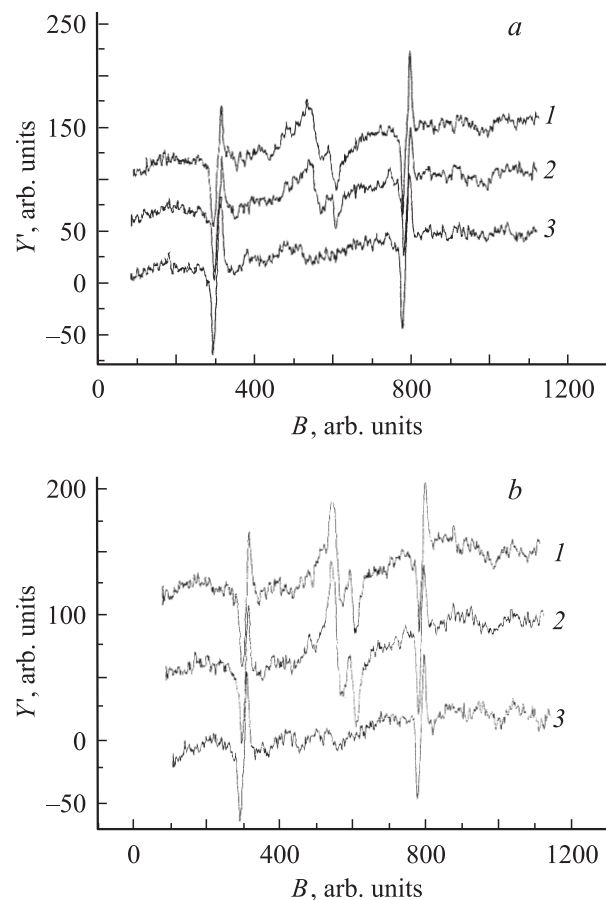


Рис. 4. Спектры ЭПР при 77 K для ПК до отжига. *a* — на КДБ 0.005, *b* — на КЭС 0.01. 1 — ПК с Er, 2 — ПК с Er и Cr, 3 — ПК. Две крайние линии с обратной полярностью на всех трех развертках — спектр эталона MgO:Mn.

Список литературы

- [1] S. Kück. Appl. Phys. B **72**, 515 (2001).
- [2] M. Stepihova, L. Palmesthofer, W. Jantsch, H.J. von Bardeleben, N.V. Garonenko. Appl. Phys. Lett. **74**, 537 (1999).
- [3] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова, И.С. Белорунова, О.Н. Горшков, М.В. Степихова, А.М. Шаронов. ФТТ **47**, 136 (2005).
- [4] Е.С. Демидов. Письма в ЖЭТФ **71**, 513 (2000).
- [5] K.P. Homewood, M.A. Lourenco. Materialstoday (January), 34 (2005).
- [6] Е.С. Демидов, В.Г. Шенгуров, Н.Е. Демидова, В.Н. Шабанов. ФТП **28**, 701; 1503 (1994).
- [7] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова. Матер. совещ. „Нанофотоника-2003“. ИФМ РАН, Н. Новгород (2003). Т. 1. С. 38.
- [8] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. Матер. совещ. „Нанофотоника-2005“. ИФМ РАН, Н. Новгород (2005). Т. 1. С. 38.