

## Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии

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

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

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

E-mail: demidov@phys.unn.runnet.ru

Показана возможность простой технологии формирования соединения форстерита с примесными ионами  $\text{Cr}^{4+}$  в структурах на основе Si, представляющих интерес в связи с характерной люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне. Форстерит формировался пропиткой слоев пористого кремния (ПК) на  $n^+$ - и  $p^+$ -Si подложках с последующим отжигом на воздухе. Отчетливый фотолюминесцентный отклик при  $1.15 \mu\text{m}$  получен при комнатной температуре в слоях ПК с магнием и хромом, для которых оптимальная температура отжига близка к  $700^\circ\text{C}$ . Для ПК на  $p^+$ -кремнии выявлена широкая линия фотолюминесценции около  $1.2 \mu\text{m}$ , которая не зависит от температуры отжига и содержания магния и хрома. Эта линия, вероятно, обусловлена дислокациями кремния. Обсуждаются исследования ЭПР и электрофизических свойств структур. В слоях чистого ПК и ПК, легированного хромом, на  $n^+$ -Si подложках наблюдались признаки дискретного туннелирования электронов.

Известно, что для кристаллического силиката магния (форстерита) с примесью четырехвалентного хрома  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  удалось практически реализовать рекордно высокую квантовую эффективность (38%) фотолюминесценции (ФЛ) в районе наиболее высокой прозрачности систем кварцевой волоконной оптики около  $1.3 \mu\text{m}$  [1]. В настоящей работе предпринята попытка синтеза и исследования такой фазы в тонких слоях пористого кремния (ПК). Это представляется интересным в плане разработки совместимых с кремниевой микроэлектроникой технологий создания высокоэффективных электролюминесцентных источников света. Своеобразие такой многофазной структуры состоит в фотонном и электронном взаимодействии нанокристаллов кремния и включений диэлектрической фазы, активированной переходными элементами. Подобные структуры интересны также и для изучения дискретного туннелирования сквозь атомы переходных элементов [2].

Для синтеза оксидов с замещающим кремний четырехвалентным хромом ПК привлекателен простой технологией пропитки пор водными растворами солей с последующим окислительным отжигом. Наноразмерная топология ПК способствует резкому ускорению формирования оксидов при температурах, много меньших температуры роста монокристаллов форстерита.

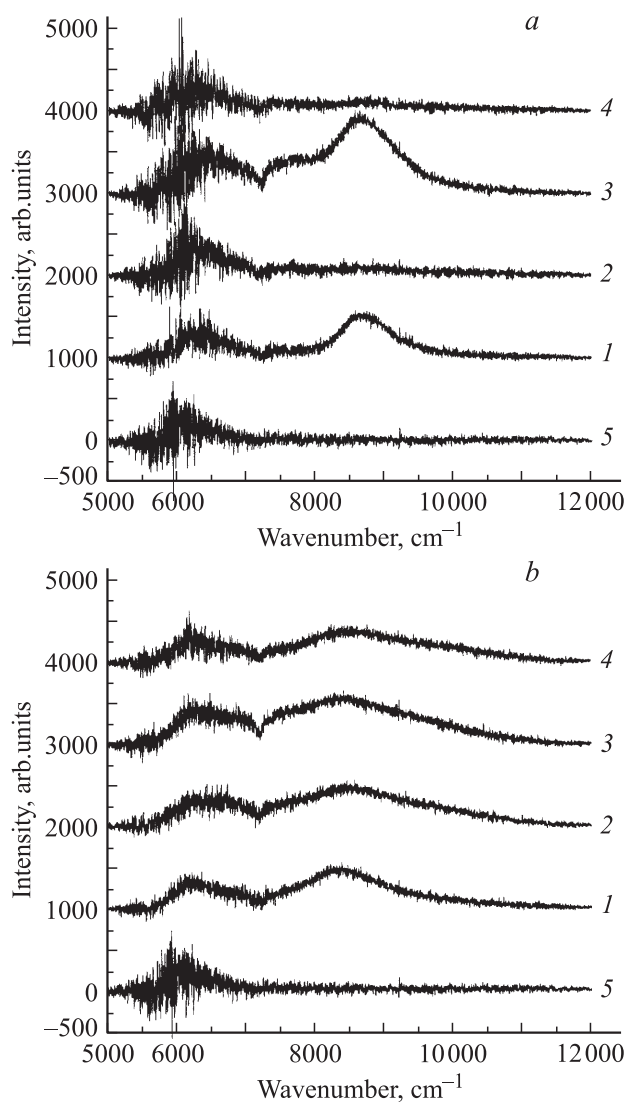
Настоящая работа посвящена исследованию ФЛ, ЭПР, поперечного транспорта в слоях ПК с разным содержанием хрома и магния, выращенных на сильно легированных мелкими примесями (до уровня  $\approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) монокристаллах кремния  $n$ - и  $p$ -типа, с целью проследить влияние примесей III и V групп на уровень Ферми в ПК и его свойства. Последнее трудно сделать при обычном выращивании кристаллов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ . Высокая проводимость кремниевой подложки почти устраняла ее вклад в ЭПР ПК и ВАХ диодных структур с прослойкой ПК.

Слои ПК выращивались по обычной технологии анодного растворения на поверхности пластин монокристаллического кремния с ориентацией (110) в 50% растворе плавиковой кислоты в этиловом спирте в течение 10 min при плотности тока  $10 \text{mA/cm}^2$ . На кремнии  $n$ -типа КЭС 0.01 вырос слой толщиной  $2.7 \mu\text{m}$ , на кремнии  $p$ -типа КДБ 0.005 — слой толщиной около  $1 \mu\text{m}$ . ПК насыщался хромом или хромом и магнием путем пропитки водными растворами  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CrO}_3$  с последующими сушкой и окислительным отжигом в печи на воздухе при температурах  $700$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 min. В случае совместного легирования ПК магнием и хромом эти примеси брались в атомном соотношении 200:1, приблизительно как в лазерных кристаллах  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  [1]. При легировании только хромом пропитка происходила в 10% водном растворе  $\text{CrO}_3$ . Предварительно мы убедились, что отжиг сухой соли  $\text{MgCl}_2$  при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе приводит к превращению ее в  $\text{MgO}$  (по изменению сверхтонкой структуры ЭПР неизбежных в соединениях магния следов марганца). С превращением шестивалентного хрома в  $\text{CrO}_3$  в более низковалентное состояние не было проблем, поскольку такой процесс происходит с потерей кислорода при нагреве этого оксида свыше  $200^\circ\text{C}$ .

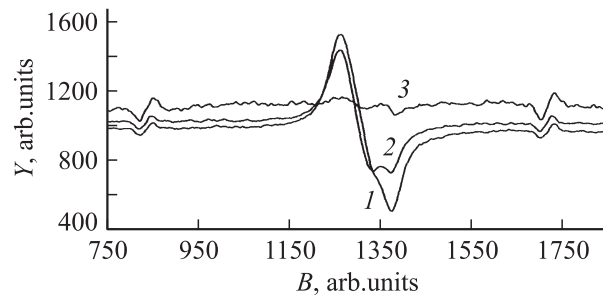
ФЛ измерялась при комнатной температуре на Фурье спектрометре ВОЕМ DAS с германиевым детектором, охлажденным жидким азотом. Оптическая накачка проводилась аргоновым лазером с длиной волны  $514.5 \text{nm}$  и мощностью излучения  $250 \text{mW}$ . Спектры ЭПР измерялись на 3 см спектрометре 293 и 77 К. Поперечный транспорт тока изучался при комнатной температуре по статическим ВАХ диодных структур с прослойкой ПК и металлическими индиевыми контактами к кремниевой подложке и ПК (как в [3]).

Ожидания относительно формирования в ПК форстеритной фазы с примесью четырехвалентного хрома

оправдались, по крайней мере на кремнии и исходной примесью сурьмы. Из рис. 1, *a* видно, что для образцов ПК на КЭС с введением Mg и Cr (кривые 1 и 2) появились пики ФЛ с максимумом  $8700\text{ cm}^{-1}$  ( $1.15\text{ }\mu\text{m}$ ), близким к максимуму  $1.17\text{ }\mu\text{m}$  ФЛ  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ . При этом образец, после отжига при  $700^\circ\text{C}$  (кривая 3) имеет в 2 раза более интенсивную и более широкую асимметричную полосу ФЛ с приподнятым длинноволновым крылом по сравнению с образцом, отожженным при  $1000^\circ\text{C}$  (кривая 1). Заметной ФЛ для образцов ПК на КЭС без этих присадок или только с хромом (кривые 2, 4) не обнаружено, что означает отсутствие признаков замещения кремния хромом в  $\text{SiO}_2$  при  $700^\circ\text{C}$ . Оказалось, что у образцов ПК на дырочном кремнии КДБ 0.005 имеет место широкополосная ФЛ с максимумом  $8400\text{ cm}^{-1}$  ( $1.2\text{ }\mu\text{m}$ ) почти независимо от



**Рис. 1.** Спектры ФЛ при комнатной температуре для слоев ПК. *a* — на КЭС 0.01, *b* — на КДБ 0.005. 1 — ПК с Mg и Cr, отжиг при  $1000^\circ\text{C}$ ; 2 — ПК с Cr, отжиг при  $700^\circ\text{C}$ ; 3 — ПК с Mg и Cr, отжиг при  $700^\circ\text{C}$ ; 4 — ПК, отжиг при  $700^\circ\text{C}$ ; 5 — шум спектрометра.

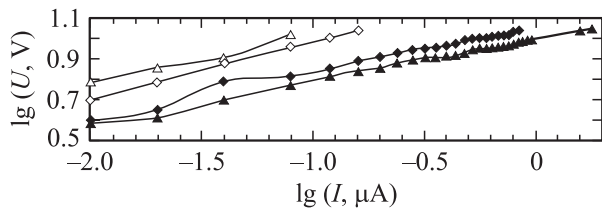


**Рис. 2.** Спектры ЭПР при 77 К ПК на КЭС 0.01 после отжига при  $700^\circ\text{C}$ . 1 — чистый ПК, 2 — ПК с Cr, 3 — ПК с Mg и Cr. Две крайние линии с обратной полярностью на всех развертках — спектр эталона  $\text{MgO:Mn}$ .

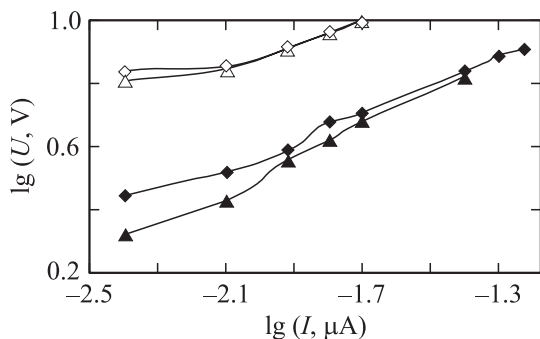
присутствия магния и хрома или от температуры отжига (рис. 1, *b*). По-видимому, как и в дислокационном кремнии с бором [4], это свечение имеет дислокационную природу.

В отожженном при  $700^\circ\text{C}$  образцах ПК на КЭС 0.01 наблюдался известный анизотропный спектр ЭПР от  $P_b$ -центров при комнатной температуре и 77 К (рис. 2), который, согласно выводам [5], принадлежит дислокациям в наноразмерных гранулах кремния в ПК. В чистом ПК и в ПК с одним только хромом этот спектр имеет сопоставимую и значительную интенсивность. В ПК с магнием интенсивность спектра на порядок меньше, что можно связать с расходом материала гранул кремния на образование фазы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ . После отжига при  $1000^\circ\text{C}$  спектр не наблюдается (видимо, из-за того, что почти весь ПК пошел на формирование форстерита и оксида кремния). Судя по меньшей ФЛ образца, представленного кривой 3, по сравнению с образцом, показанным кривой 1 (рис. 1, *a*), при  $1000^\circ\text{C}$  кремний в большей степени, чем при  $700^\circ\text{C}$ , расходовался на образование  $\text{SiO}_2$ . Как видно из рис. 2, в спектрах ПК с хромом и ПК с хромом и магнием (спектры 2 и 3 соответственно) просматривается узкая линия с  $g$ -фактором около 2. Возможно, эта узкая линия принадлежит четырехвалентному хрому. Для образца только с хромом (спектр 2) это означало бы возможность встраивания ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в  $\text{SiO}_2$  на место кремния. Однако данная гипотеза нуждается в дополнительной проверке. В ПК на КДБ 0.005 сигнал ЭПР, как и ранее [5], был неразличим на фоне шумов из-за перезарядки  $P_b$ -центров, вызванной понижением уровня Ферми.

Отжиг ПК на воздухе привел, как и следовало ожидать, к резкому снижению его электропроводности вследствие окисления наночастиц кремния. Прохождение тока до пробоя удалось зафиксировать лишь у диодных структур с прослойкой чистого ПК и ПК с хромом на КЭС 0.01 после отжига при  $700^\circ\text{C}$ . ВАХ этих диодов (рис. 3 и 4) являются нелинейными со степенным законом  $I \sim V^n$ , на который, как и в [6,7], накладывались ступенчатые изменения тока. Как следует из рис. 3, в чистом ПК  $n = 3-5$ . В ПК с хромом (рис. 4) проводи-



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики диодных структур с прослойкой ПК на КЭС 0.01 без введения в ПК примесей магния и хрома, отжиг при 700°C. Приведены кривые двух контактов, темные точки — прямое направление, светлые — обратное.



**Рис. 4.** То же, что и на рис. 3, для диодных структур с прослойкой ПК с примесью хрома.

мость при  $U = 10\text{ V}$  уменьшилась в 40 раз, видимо из-за химической реакции оксида хрома с наночастицами кремния. Однако закон изменения тока в данном случае более слабый:  $n \approx 2$ , как и при протекании инжекционных токов в диэлектриках. Ступеньки тока и большие величины  $n$  свидетельствуют о дискретном туннелировании электронов в ПК сквозь наноразмерные гранулы кремния. Величина  $n \approx 2$  в ПК с хромом может быть связана с меньшей, чем у  $\text{SiO}_2$ , шириной запрещенной зоны оксида хрома и бóльшим вкладом инжекционных токов, поскольку согласно рис. 2, гранулы кремния в нем почти такие же, как и в чистом ПК.

Таким образом, показана возможность формирования в ПК на  $n^+$ -кремнии форстерита с примесью четырехвалентного хрома. При комнатной температуре наблюдалась характерная ФЛ около  $1.15\ \mu\text{m}$ . Температура окислительного отжига  $700^\circ\text{C}$  является более близкой к оптимальной, чем  $1000^\circ\text{C}$ . Присутствие мелких примесей в кремнии на уровне  $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  кардинально сказывается не только на процессе формирования ПК, но и на всех его свойствах. В ПК на  $p^+$ -кремнии наблюдалась широкая линия ФЛ около  $1.2\ \mu\text{m}$ , почти не зависящая от температуры отжига и добавок магния и хрома и, видимо, обусловленная дислокациями кремния. ЭПР оказался удобным способом контроля состояния наночастиц кремния в ПК на  $n^+$ -Si.

В чистом ПК и ПК с хромом на КЭС 0.01 наблюдались признаки дискретного туннелирования электронов.

### Список литературы

- [1] K. Kück. Appl. Phys. B **72**, 515 (2001).
- [2] Е.С. Демидов. Письма в ЖЭТФ **71**, 513 (2000).
- [3] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова, В.Н. Шабанов. Письма в ЖЭТФ **75**, 673 (2002).
- [4] Wai Lek Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. Nature **410**, 8 March, 192.
- [5] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова. Матер. Совещ. „Нанофотоника-2003“. ИФМ РАН, Н. Новгород (2003). Т. 1. С. 38.
- [6] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. Письма в ЖЭТФ **67**, 794 (1998).
- [7] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова, Д.А. Жестин. Тр. V Междунар. конф. „Оптика, оптоэлектроника и технологии“. Ульянов. ун-т, Ульяновск (2003). С. 199.