

## Влияние легирования фторидом эрбия на фотолюминесценцию пленок $\text{SiO}_x$

© Н.А. Власенко<sup>†</sup>, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, В.В. Стрельчук, П.Ф. Олексенко, Л.И. Велигура, А.С. Николенко, М.А. Мухльо

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва  
Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 4 августа 2011 г. Принята к печати 16 августа 2011 г.)

Исследована фотолюминесценция пленок  $\text{SiO}_x$ , нанесенных на пластины *c*-Si термическим испарением  $\text{SiO}$  в вакууме и легированных впервые  $\text{ErF}_3$  путем соиспарения. Показано, что неотожженные пленки  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$ , как и нелегированные пленки, пассивируют поверхность пластин Si, увеличивая в  $\sim 5$  раз интенсивность их краевой фотолюминесценции. Такое же увеличение имеет место и после отжига легированных пленок на воздухе при  $750^\circ\text{C}$ . Легирование  $\text{ErF}_3$  приводит к ослаблению фотолюминесценции нанокластеров Si, если проводился высокотемпературный ( $750^\circ\text{C}$ ) отжиг пленок. При этом уменьшается также интенсивность полосы фотолюминесценции с максимумом при  $\sim 890$  нм. Эта полоса выявлена впервые и интерпретирована в силу ее особенностей как результат переходов в дефектах матрицы  $\text{SiO}_x$ . Дается объяснение выше приведенного влияния легирования  $\text{ErF}_3$  на фотолюминесценцию пленок  $\text{SiO}_x$ . Интенсивная фотолюминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  в ближней инфракрасной области спектра (переходы  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) наблюдается в пленках  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$ , отожженных на воздухе при  $750^\circ\text{C}$ . Это показывает, что пользующиеся большим спросом люминесцентные излучатели с длиной волны 1.54 мкм можно получать простым и дешевым способом.

### 1. Введение

В последние годы проявляется большой интерес к легированным эрбием материалам на основе кремния для использования их в интегрированных микро- и оптоэлектронных устройствах [1]. В излучении ионов  $\text{Er}^{3+}$  имеется узкая полоса, обусловленная внутриионным переходом  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , с максимумом при  $\sim 1.54$  мкм, который соответствует минимуму потерь в кварцевых волоконно-оптических линиях связи. В кристаллическом Si (*c*-Si) препятствием для получения интенсивной люминесценции  $\text{Er}^{3+}$  является температурное гашение. Более перспективным материалом являются пленки  $\text{SiO}_x:\text{Er}$ , в которых присутствуют нанокристаллы кремния (*nc*-Si), являющиеся эффективным сенсбилизатором для фотолюминесценции (ФЛ) ионов  $\text{Er}^{3+}$  с большим сечением оптического поглощения ( $10^{-14}$ – $10^{-15}$  см<sup>2</sup>) и широким спектром возбуждения (1.5–3 эВ) [2–4]. Недавно было показано, что в пленках  $\text{SiO}_x$  сенсбилизатором для возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  могут также быть нанокластеры аморфного кремния (*na*-Si) [5,6] и люминесцирующие дефекты матрицы [7].

Во многих публикациях сообщается о влиянии на ФЛ пленок  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{Er}$  метода напыления пленок  $\text{SiO}_x$ , условий их отжига (температуры, атмосферы) и способа их легирования. Легированные  $\text{Er}^{3+}$  пленки  $\text{SiO}_x$  получали следующими способами:

1) одновременным термическим испарением в вакууме  $\text{SiO}$  и металлического Er, а для увеличения *x* еще и электронно-лучевым соиспарением  $\text{SiO}_2$  [5,8];

2) одновременным магнетронным испарением мишеней из Si,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2-\text{Er}_2\text{O}_3$  [6,7];

3) химическим парофазным нанесением [9] и

4) термическим наращиванием на *c*-Si пленки  $\text{SiO}_2$  с последующей имплантацией в нее Er и Si [10].

Отжиг пленок проводился в потоке  $\text{N}_2$  [7,10] или в вакууме [8]. При температуре отжига ( $T_{\text{ann}}$ ), меньшей  $600^\circ\text{C}$ , преобладает люминесценция дефектов матрицы  $\text{SiO}_x$  с максимумом при 500–550 нм [5,8]. При повышении  $T_{\text{ann}}$  до  $900^\circ\text{C}$  наблюдается сдвиг максимума в область 600–700 нм, что объясняют появлением *na*-Si [5] или изменением состава дефектов [7]. При  $T_{\text{ann}} = 900$ – $1200^\circ\text{C}$  появляется более длинноволновая широкая полоса с максимумом при 800–950 нм, которую связывают с образованием *nc*-Si с размером от 1.5 до 4 нм [7]. Наибольшая интенсивность ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  наблюдалась после отжига при 600–800 $^\circ\text{C}$ .

Термическое испарение является „мягким“ способом по сравнению с другими способами, поскольку позволяет получать пленки  $\text{SiO}_x$  с наименьшим количеством структурных и других дефектов. Однако при легировании элементарным Er в пленке  $\text{SiO}_x$  могут возникать дефекты, компенсирующие заряд, который появляется при образовании ионов  $\text{Er}^{3+}$  в матрице. В пленках соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  проблему компенсации заряда трехвалентных редкоземельных (PЗ) ионов решают, используя для легирования фториды PЗ, в частности,  $\text{ErF}_3$  [11]. При этом в пленке образуются нейтральные квазимолекулы (PЗ) $\text{F}_3$ . При отжиге пленок при температуре, при которой квазимолекулы диссоциируют, возникают дефекты, такие как ионы  $\text{Er}^{3+}$  в узлах катионной подрешетки (доноры), фторные межузельные дефекты (акцепторы) и донорно-акцепторные пары [12]. Исследование такого способа легирования для пленок  $\text{SiO}_x$  представляет как научный, так и практический интерес.

<sup>†</sup> E-mail: Vlasenko@isp.kiev.ua

Фтор может существенно изменить свойства пленок  $\text{SiO}_x$ , в частности их люминесцентные характеристики. Фтор усиливает, как и другие галогены, кристаллизационные процессы. Так, в работе [13] показано, что скорость кристаллизации  $a$ -Si при легировании фтором возрастает. Кроме создания заряженных дефектов, F приводит к образованию новых связей (например, Si–F), в том числе и на поверхности нанокластеров Si, влияние которых на ФЛ до сих пор не изучено. Ранее исследовалось в основном влияние фтора на работу кремниевых микроэлектронных устройств (см. [14] и ссылки в этой работе). Наличие F в этих устройствах дает ряд положительных эффектов при малых дозах легирования. Положительная роль F на интерфейсе Si– $\text{SiO}_2$ , в частности уменьшение числа ловушек [15], объясняется большей стабильностью связей Si–F, чем связей Si с водородом, который является одним из основных пассиваторов [14]. Однако при высоких концентрациях F вызывает негативные эффекты [14,15] из-за образования растянутых связей Si–Si и новых оборванных связей.

Цель данной работы — выяснение особенностей ФЛ пленок  $\text{SiO}_x$ , напыленных термическим соиспарением монооксида кремния и  $\text{ErF}_3$  на пластины  $c$ -Si. Рассматривается влияние данного способа легирования на ФЛ как исходных пленок и пластин Si, так и образцов, отожженных на воздухе при  $650$ – $1000^\circ\text{C}$ . Выявлены особенности, связанные с легированием  $\text{ErF}_3$ , не только в спектре ФЛ пленок  $\text{SiO}_x$ , но и в красной ФЛ пластин  $c$ -Si, на которые наносились пленки. Получена интенсивная ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в ближней инфракрасной области спектра. Кроме того, впервые обнаружена в спектрах ФЛ нелегированных и легированных пленок полоса ФЛ с максимумом при  $\sim 890$  нм, которая интерпретирована как переходы в дефектах матрицы  $\text{SiO}_x$ . Показано, что эти дефекты являются эффективным сенсбилизатором для возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

## 2. Методика эксперимента

Пленки  $\text{SiO}_x$  толщиной  $500$ – $1000$  нм напыляли термическим испарением монооксида кремния в вакууме  $10^{-3}$  Па на пластины  $c$ -Si  $p$ -типа проводимости с сопротивлением  $1$  Ом·см, нагретые до  $150^\circ\text{C}$ . Легирование пленок осуществлялось термическим соиспарением фторида эрбия из другого источника. Исследовались пленки с концентрацией  $\text{ErF}_3$   $C = 1$  и  $2$  мол%. Пленки отжигались на воздухе при температуре от  $650$  до  $1000^\circ\text{C}$  в течение  $1$  ч. Состав пленок ( $x$ ) определялся по показателю преломления, измеренному эллипсометрическим методом, и спектрам поглощения.

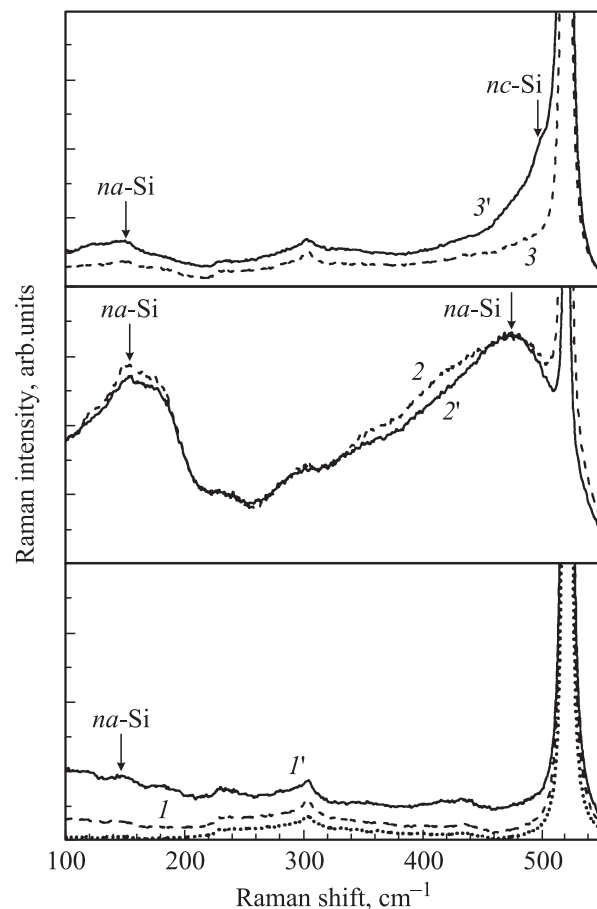
Данные о нанокластерах Si в пленках  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  получали из спектра комбинационного рассеяния (КРС). Спектры микро-КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с помощью тройного рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым ПЗС-детектором. Для возбуждения использовалась линия  $488.0$  нм лазера Ag-Kr. Возбуждающее излучение

фокусировалось с помощью объектива Olympus. Мощность возбуждающего излучения на поверхности образца не более  $1$  мВт. Фотолюминесценция возбуждалась лазерными диодами с длиной волны  $532$  и  $409$  нм и мощностью излучения  $30$  мВт. ФЛ регистрировалась охлаждаемым ФЭУ-62 в области  $600$ – $1200$  нм и охлаждаемым Ge-фотодиодом в области  $1.4$ – $1.65$  мкм.

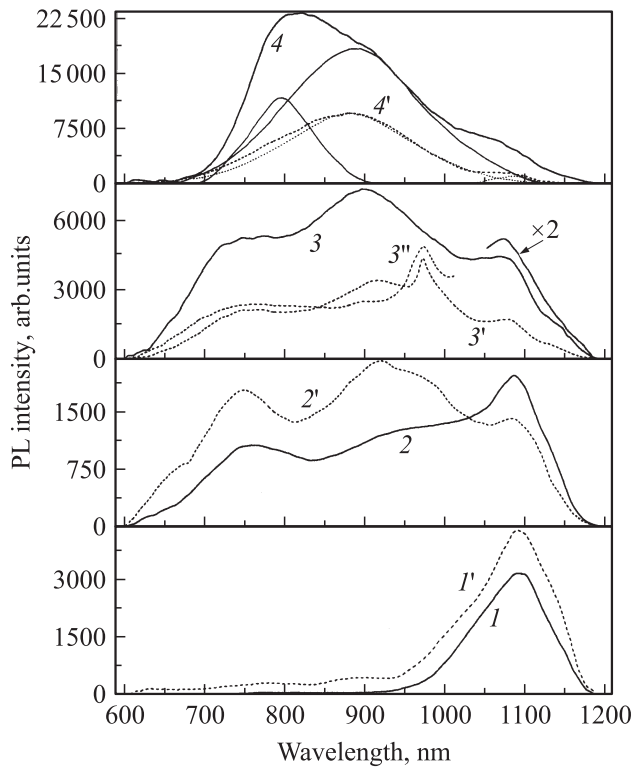
## 3. Результаты и их обсуждение

Исходные пленки  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  имели примерно одинаковый состав,  $x = 1.35$ – $1.40$  и  $1.30$ – $1.35$  соответственно. Однако по составу они заметно отличаются от пленок  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  ( $x \approx 1$ ), полученных тоже термическим испарением в работах [5,8].

Спектры КРС исследуемых образцов в области оптических колебаний приведены на рис. 1. Спектр КРС  $c$ -Si подложки представляет собой линию, обусловленную трехкратно вырожденным оптическим колебанием подрешеток Si–Si частотой  $520.9 \pm 0.3$   $\text{cm}^{-1}$ , что согласуется с данными работ [16–18]. В области частот



**Рис. 1.** Спектры комбинационного рассеяния света кремниевой подложки (пунктир) и пленок  $\text{SiO}_x$  (1–3) и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  (1'–3'), нанесенных на кремниевую подложку и отожженных на воздухе при  $650$  (1, 1'),  $750$  (2, 2') и  $1000^\circ\text{C}$  (3, 3').  $C \approx 1$  мол%.



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции образцов с пленками SiO<sub>x</sub> (1–4) и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> (1'–4', 3''), нанесенных на c-Si, до (1, 1') и после отжига при 650 (2, 2'), 750 (3, 3', 3'') и 1000°C (4, 4'). C, мол%: (1'–4') — 1; 3'' — 2. Возбуждение излучением с λ = 532 нм. Гауссовы компоненты для кривых 4, 4' даны тонкими сплошной и пунктирной линиями соответственно.

100–500 см<sup>-1</sup> присутствует слабое рассеяние 2-го порядка на акустических фонах и комбинационных модах подложки [19]. Для неотожженных образцов сигнал КРС совпадает со спектром подложки c-Si. Спектр КРС 1-го порядка для образцов с пленкой SiO<sub>x</sub>, отожженной на воздухе при 650°C (кривая 1), мало отличается от спектра подложки. Главным отличием спектра КРС для легированной пленки SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> (кривая 1') является усиление в низкочастотной области спектра слабого рассеяния, обусловленного эффективной плотностью колебательных состояний, которые характерны для фазы a-Si. Это указывает на влияние легирования ErF<sub>3</sub> на зародышеобразование нанокластеров a-Si в пленке SiO<sub>x</sub>.

В спектре КРС легированных и нелегированных пленок SiO<sub>x</sub>, отожженных при 750°C (кривые 2, 2'), наблюдаются существенные изменения, а именно возникают интенсивные широкие полосы с максимумом в области 100–350 и 470 см<sup>-1</sup>, соответствующие TA, LA, TO и LO колебаниям a-Si [20]. Это свидетельствует о значительном возрастании доли фазы na-Si.

При увеличении T<sub>ann</sub> до 1000°C наблюдается уменьшение интенсивности полос нанокластеров a-Si (кривые 3, 3'). Кроме того, в спектре КРС легированных пленок SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> вблизи линии LO-TO колебаний подложки c-Si на фоне широкой TO полосы a-Si регистри-

руется дополнительный сигнал, свидетельствующий о проявлении фазы nc-Si. Всю полосу nc-Si с максимумом около 518 см<sup>-1</sup> не удается зарегистрировать, так как ее интенсивность намного меньше интенсивности полосы подложки c-Si.

Таким образом, на основании исследования спектра КРС можно сделать вывод, что легирование пленок SiO<sub>x</sub> фторидом эрбия оказывает существенное влияние на кристаллизационные процессы. Более детальное рассмотрение результатов исследования спектра КРС пленок SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> будет предметом отдельного сообщения.

Спектр ФЛ исследованных образцов c-Si с напыленными пленками SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> с C ≈ 1 мол% при возбуждении лазерным диодом с λ = 532 нм приведен на рис. 2. В спектре исходных образцов (кривые 1, 1') наблюдается полоса с максимумом при ~ 1100 нм, являющаяся краевой ФЛ пластин Si. О такой природе полосы свидетельствуют ее отсутствие в спектре ФЛ пленок, напыленных на стеклянные или кварцевые подложки, и наличие ее в спектре использовавшихся пластин c-Si. После напыления пленки SiO<sub>x</sub> интенсивность (I<sub>pl</sub>) краевой ФЛ значительно (в 4–5 раз) возрастает [21]. Легирование пленок SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> немного увеличивает I<sub>pl</sub>. Таким образом, термически напыленные пленки SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> пассивирует поверхность c-Si, уменьшая вероятность безызлучательных переходов.

После отжига образцов в интервале 650–1000°C обнаружено существенное различие во влиянии T<sub>ann</sub> на краевую ФЛ пластин c-Si без и с пленками SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> (см. таблицу). В отсутствие пленок интенсивность этой ФЛ увеличивается более чем в 2 раза при повышении T<sub>ann</sub> до 750°C, а при ее повышении до 1000°C уменьшается, оставаясь несколько больше, чем до отжига. В образцах с пленкой SiO<sub>x</sub> I<sub>pl</sub> при этом сильно уменьшается, особенно при T<sub>ann</sub> > 700°C. Легирование пленок с C ≈ 1 мол% тоже приводит к ослаблению краевой ФЛ при повышении T<sub>ann</sub>, но меньшему, чем в случае пленок SiO<sub>x</sub>. Однако увеличение C до ~ 2 мол% приводит к аномально сильному повышению (в 5–6 раз) интенсивности краевой ФЛ после отжига при 750°C (кривая 3'').

Вышеописанные различия объясняются тем, что зависимость I<sub>pl</sub> от T<sub>ann</sub> для краевой ФЛ пластин c-Si обус-

Влияние T<sub>ann</sub> на интенсивность в максимуме краевой фотолюминесценции пластин c-Si до и после нанесения на них пленок SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub>. Интенсивность нормирована на ее величину для неотожженных образцов

T <sub>ann</sub> , °C	I <sub>pl max</sub> , отн. ед.			
	Без пленок	C пленкой SiO <sub>x</sub>	C пленкой SiO <sub>x</sub> :ErF <sub>3</sub>	
			C ≈ 1 мол%	C ≈ 2 мол%
–	1	1	1	1
650	1.8	0.5–0.7	0.65–0.8	0.8–0.9
750	2.4	0.12–0.25	0.3–0.7	5–6
1000	1.3	0.08–0.1	0.2–0.25	0.3–0.35

ловлена двумя конкурирующими процессами. Первый из них состоит в усилении пассивирующего действия пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности  $c$ -Si вследствие увеличения ее толщины после отжига на воздухе ( $\sim 4$  и  $\sim 50$  нм до и после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  соответственно [21]). Второй процесс, очевидно, состоит в возникновении при высокотемпературном отжиге новых дефектов (термодоноров) в объеме  $c$ -Si, что приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов [22]. Причинами уменьшения  $I_{\text{pl}}$   $c$ -Si с нанесенной пленкой  $\text{SiO}_x$  являются:

1) образование в пленках (в том числе на границах с  $c$ -Si) наночастиц Si, являющихся эффективным каналом рекомбинации и уменьшающих тем самым квантовый выход краевой ФЛ [21];

2) возникновение на границе  $c$ -Si/ $\text{SiO}_x$  вследствие взаимной диффузии кислорода и кремния тонкого слоя окисла, отличающегося по составу и свойствам от пленки  $\text{SiO}_x$  [23];

3) уменьшение искривления электронных зон на интерфейсе  $c$ -Si– $\text{SiO}_x$  из-за возрастания работы выхода  $\text{SiO}_x$  при увеличении  $x$  после высокотемпературного отжига.

Дополнительное влияние отжига пленок  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  на краевую ФЛ можно объяснить тем, что при этом происходит диссоциация квазимолекул  $\text{ErF}_3$  и появляется F, который вызывает в структурах Si– $\text{SiO}_x$  как положительный, так и отрицательный эффекты в зависимости от его концентрации [14]. Очевидно, при  $T_{\text{ann}} \leq 650^\circ\text{C}$  квазимолекулы диссоциируют еще слабо, свободного F мало, и поэтому его влияние незначительное. Заметная диссоциация начинается при  $T_{\text{ann}} \approx 750^\circ\text{C}$ , но концентрация атомов F еще небольшая и влияние его на краевую ФЛ образцов, отожженных при этой температуре, положительное из-за уменьшения числа оборванных связей на поверхности  $c$ -Si с образованием более устойчивых связей Si–F. При отжиге при  $1000^\circ\text{C}$  происходит, по всей вероятности, почти полная диссоциация  $\text{ErF}_3$ , образуется очень много фтора и его положительное влияние на краевую ФЛ значительно ослабляется по причине, указанной в [14].

ФЛ пленок  $\text{SiO}_x$  практически отсутствует до отжига, но их легирование  $\text{ErF}_3$  приводит к появлению слабой ФЛ в области 650–950 нм (кривая 1', рис. 2). После отжига пленок  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  в интервале температур 650– $1000^\circ\text{C}$  интенсивность ФЛ увеличивается тем больше, чем выше  $T_{\text{ann}}$ . В спектре ФЛ четко проявляются две полосы. Максимум коротковолновой полосы смещается от 730–750 нм при  $T_{\text{ann}} \leq 750^\circ\text{C}$  до  $\sim 800$  нм после отжига при  $1000^\circ\text{C}$ . Положение максимума длинноволновой полосы ( $\sim 890$  нм) с учетом ее перекрытия с коротковолновой полосой и краевой ФЛ подложки остается неизменным. Интенсивность этой полосы для легированных и нелегированных пленок при всех  $T_{\text{ann}}$  больше, чем коротковолновой полосы.

Влияние  $T_{\text{ann}}$  на интенсивность обеих полос разное для пленок  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$ . Легирование приводит к усилению полос, особенно длинноволновой, после отжига при  $650^\circ\text{C}$ , но при более высоких  $T_{\text{ann}}$  интенсивность

обеих полос становится значительно меньшей, чем для нелегированных пленок. При повышении  $T_{\text{ann}}$  до  $1000^\circ\text{C}$  коротковолновая полоса с максимумом, смещенным до  $\sim 800$  нм, наблюдается в спектре пленок  $\text{SiO}_x$ , а в спектре пленок  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  имеется только полоса 890 нм, что иллюстрируется разложением спектра на гауссовы компоненты (кривые 4 и 4', рис. 2). Полуширина полос 800 и 890 нм существенно разная: 0.20 и 0.33 эВ соответственно.

Полоса с максимумами при 700–750 нм наблюдалась многими исследователями в спектре ФЛ пленок  $\text{SiO}_x$ , отожженных при  $T_{\text{ann}} \leq 800^\circ\text{C}$  (см., например, [5,24]), и интерпретировалась как ФЛ  $na$ -Si. Именно так следует интерпретировать коротковолновую полосу ФЛ для исследованных пленок  $\text{SiO}_x$  и  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$ , отожженных при  $T_{\text{ann}} \leq 750^\circ\text{C}$ . Основанием для этого являются результаты исследования спектров КРС, из которых следует, что после отжига в пленках  $\text{SiO}_x$  появляются  $na$ -Si, количество которых возрастает с  $T_{\text{ann}}$ . Длинноволновое смещение максимума этой полосы после отжига пленок  $\text{SiO}_x$  при  $1000^\circ\text{C}$  можно объяснить двояко. Во-первых, из-за укрупнения нанокластеров  $a$ -Si положение максимума полосы ФЛ становится близким к таковому в пленках  $a$ -Si (1.55 эВ) [25]. Во-вторых, известно [2,7], что при таком отжиге уже образуются в пленке  $\text{SiO}_x$  мелкие  $nc$ -Si (1.5–2 нм), для которых максимум полосы ФЛ находится при  $\sim 800$  нм. Поскольку из спектров КРС нельзя сделать однозначный вывод о наличии в этих пленках  $nc$ -Si, предпочтительнее первое из вышеуказанных объяснений.

Сильное ослабление полос нанокластеров  $a$ -Si для легированных пленок после их отжига при 750 и  $1000^\circ\text{C}$  может происходить по трем причинам. Во-первых, известно [5,6], что нанокластеры  $a$ -Si являются сенсбилизатором для возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Во-вторых, большое количество атомов F, возникающих при таком отжиге из-за диссоциации квазимолекул  $\text{ErF}_3$ , может пагубно влиять на излучательные переходы в нанокластерах Si из-за образования на их поверхности связей Si–F и растянутых связей Si–Si [14]. В-третьих, фтор ускоряет кристаллизационные процессы, что приводит к уменьшению количества нанокластеров  $a$ -Si и проявлению более крупных преципитатов. Первая причина, очевидно, сильнее проявляется после отжига при  $750^\circ\text{C}$ , который вызывает наибольшее усиление полос излучения  $\text{Er}^{3+}$ . Кристаллизующее действие F подтверждается длинноволновым сдвигом максимума полосы нанокластеров  $a$ -Si для легированных пленок, отожженных при  $750^\circ\text{C}$  (ср. кривые 3 и 3', 3'' на рис. 2), полным исчезновением полосы 800 нм в спектре ФЛ пленок  $\text{SiO}_x:\text{ErF}_3$  после отжига при  $1000^\circ\text{C}$ , а также изменениями в спектре КРС этих пленок (ослабление сигнала от  $na$ -Si и появление полосы от  $nc$ -Si).

Полоса с максимумом при 900–920 нм, близким к максимуму длинноволновой полосы в спектре ФЛ исследованных нами пленок, наблюдалась только для пленок  $\text{SiO}_x$  [7,24] и  $\text{SiO}_x:\text{Er}$  [8], отожженных при высоких

температурах (1100–1200°С). Ее интерпретируют как ФЛ более крупных (4–5 нм) *nc*-Si [7,24]. Однако такая интерпретация наблюдавшейся нами полосы невозможна, так как она появляется в спектре ФЛ пленок, отожженных при низких температурах (650°С) и даже неотожженных. Поэтому полосу при 890 нм следует связать с дефектами в матрице SiO<sub>x</sub>, но их природа иная, чем дефектов, полоса ФЛ которых в области 500–650 нм наблюдается обычно при  $T_{\text{ann}} \leq 700^\circ\text{C}$  [5,7,26]. Слабая полоса в этой области имеется и в спектре ФЛ исследованных нами пленок SiO<sub>x</sub> и SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub>, отожженных при 650°С (рис. 2, кривые 2,2'). Результаты более детального исследования свойств полосы 890 нм и обсуждение природы соответствующих центров приведены в работе [27]. Выявленные особенности полосы не согласуются с природой электронных переходов, которыми до сих пор объясняли ФЛ, наблюдавшуюся в пленках SiO<sub>x</sub>, а именно рекомбинационные переходы „зона-дефект матрицы“ [5,7] и между хвостами зонных состояний [28], переходы в наноклстерах Si [2,5,7,24] и в ионах примесных редкоземельных элементов [5,7,29]. Поэтому сделан предположительный вывод, что полоса 890 нм обусловлена переходами в локальных центрах, содержащих двух- и(или) трехкоординированные ионы Si в матрице SiO<sub>x</sub>. Переходами в таких центрах в последние годы объясняют сине-фиолетовую ФЛ стекол и пленок SiO<sub>2</sub> с небольшим дефицитом кислорода [30–34]. Уменьшение интенсивности полосы 890 нм в спектре ФЛ пленок SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> по сравнению с ее интенсивностью для нелегированных пленок после высокотемпературных отжига объясняется эффективной резонансной передачей энергии от вышеуказанных локальных центров ионам Er<sup>3+</sup>. После отжига при 1000°С ослабление этой полосы может быть также вызвано появлением ионов фтора в ближайшем окружении этих центров, что увеличивает вероятность безызлучательных переходов.

Особенностью ФЛ легированных пленок является также наличие в их спектре интенсивных узких полос, обусловленных переходами в ионах Er<sup>3+</sup>. Первая из этих полос (переход  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) наблюдается в виде пика при 985 нм в длинноволновой части полосы 890 нм после отжига при 750°С (рис. 2, кривая 3'). При увеличении концентрации ErF<sub>3</sub> до 2 мол% интенсивность пика возрастает, особенно по сравнению с основными полосами (кривая 3''). При этом уменьшается и интенсивность ФЛ полосы 890 нм относительно не только пика, но и полосы 750 нм. Это свидетельствует о более эффективной резонансной передаче энергии от дефектов, с которыми связана эта полоса, чем от *na*-Si. Полоса излучения ионов Er<sup>3+</sup> с максимумом при ~1540 нм (переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) появляется в спектре ФЛ после отжига при 650°С (рис. 3). Ее интенсивность увеличивается после отжига при 750°С, но затем сильно уменьшается при повышении  $T_{\text{ann}}$  до 1000°С. Подобный характер влияния  $T_{\text{ann}}$  на ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> наблюдался также для пленок SiO<sub>x</sub>:Er [5]. Значительное ослабление этой ФЛ после отжига при 1000°С вызвано, скорее всего, тем, что при таком отжиге происходит полная диссоциация

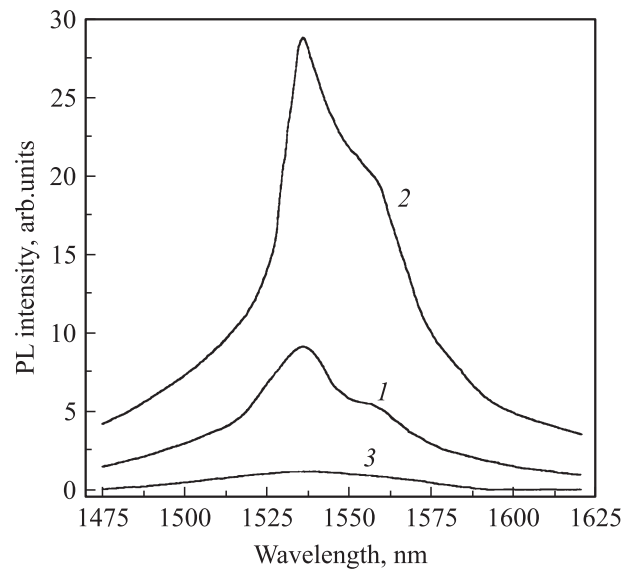


Рис. 3. Полоса фотолуминесценции ионов Er<sup>3+</sup>, соответствующая переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , для пленок SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> после отжига при 650 (1), 750 (2) и 1000°С (3).  $C \approx 1$  мол%.

квазимолекул ErF<sub>3</sub> и образуются кластеры Er. Из-за большой концентрации заряд ионов Er<sup>3+</sup> в матрице SiO<sub>x</sub> невозможно скомпенсировать, поэтому происходит их сегрегация.

#### 4. Заключение

Проведенное исследование показало, что легирование пленок SiO<sub>x</sub> фторидом эрбия влияет не только на их спектр ФЛ, но и на красную ФЛ пластин *c*-Si, на которые они нанесены. Легированные пленки, как и нелегированные, пассивируют поверхность пластин, значительно увеличивая интенсивность краевой ФЛ подложки *c*-Si. Однако их влияние на изменение интенсивности этой ФЛ после отжига пленок иное (небольшое уменьшение и даже аномально сильное повышение при  $T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$ ). Легирование вызывает уменьшение интенсивности ФЛ нанокластеров Si после высокотемпературных отжига пленок, что объясняется следующими причинами:

- 1) резонансной передачей энергии ионам Er<sup>3+</sup>;
- 2) вредным влиянием F вследствие образование на поверхности нанокластеров связей Si–F и растянутых связей Si–Si;
- 3) кристаллизующим действием F, приводящим к появлению более крупных преципитатов *a*-Si.

Первая из этих причин сильнее проявляется, очевидно, после отжига при 750°С, вызывающего наибольшее усиление ФЛ ионов Er<sup>3+</sup>. Влияние на кристаллизационные процессы в наноклстерах Si подтверждается длинноволновым сдвигом их полосы ФЛ, а также изменениями в спектре КРС легированных пленок. Легирование тоже приводит к уменьшению интенсивности впервые обнаруженной полосы ФЛ с максимумом при 890 нм при

$T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$ . Эта полоса интерпретирована в силу выявленных ее особенностей как переходы в дефектах матрицы SiO<sub>x</sub>, являющихся эффективным сенсбилизатором для возбуждения ионов Er<sup>3+</sup>. Уменьшение вероятности излучательных переходов в этих дефектах может быть также связано с локализацией ионов F в их ближайшем окружении после образования большого количества свободного F в результате диссоциации квазимолекул ErF<sub>3</sub>. Впервые показано, что легирование термически напыленных пленок SiO<sub>x</sub> путем соиспарения ErF<sub>3</sub> вызывает интенсивную ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> в ближней инфракрасной области спектра. Этим продемонстрирована возможность получения простым и недорогим способом люминесцентных излучателей с длиной волны 1.54 мкм, пользующихся большим спросом для интегрированных микро- и оптоэлектронных устройств.

## Список литературы

- [1] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **82** (1), 1 (1997).
- [2] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (9), 1198 (1997).
- [3] D. Kovalev, J. Diener, H. Heckler, G. Polisski, N. Kunzner, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **61** (7), 4485 (2000).
- [4] M. Wojdak, M. Kik, M. Forcales, O.B. Gusev, T. Gregorkiewicz, D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona. *Phys. Rev. B*, **69** (23), 233 315 (2004).
- [5] G. Wora-Adeola, H. Rinnert, P. Miska, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **102** (5), 053 515 (2007).
- [6] G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bongiorno. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (22), 3871 (2003).
- [7] O. Savchyn, F.R. Ruhge, P.G. Kik. *Phys. Rev. B*, **76** (19), 195 419 (2007).
- [8] G. Wora-Adeola, O. Jambois, P. Miska, H. Rinnert, M. Vergnat. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (10), 101 920 (2006).
- [9] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devanux, M. Vergnat. *J. Appl. Phys.*, **98** (4), 046 105 (2005).
- [10] A. Nazarov, J.M. Sun, W. Skorupa, R.A. Yankov, I.N. Osiyuk, I.P. Tjagulskii, V.S. Lysenko, T. Gebel. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (15), 151 914 (2005).
- [11] Y.A. Ono. *Electroluminescent Displays* (Singapore, World Scientific, 1995).
- [12] N.A. Vlasenko, L.I. Veligura, Z.L. Denisova, M.A. Mukhlyo, Yu.A. Tsyrukunov, V.F. Zinchenko. *J. SID* **14** (7), 615 (2006).
- [13] G.L. Olson, J.A. Roth. *Mater. Sci. Reports*, **3** (1), 1 (1988).
- [14] L. Tsetseris, X.J. Zhou, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf, S.T. Pantelides. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (21), 4950 (2004).
- [15] X.W. Wang, T.P. Ma. *Appl. Phys. Lett.*, **60** (21), 2634 (1992).
- [16] S.T. Kshirsagar, S.V. Rajarshi, R.O. Dusane, J. Vaidya, V.G. Bhide. *Appl. Phys. Lett.*, **51** (24), 2019 (1987).
- [17] A. Misra, H.D. Bist, M.S. Navati, R.K. Thareja, J. Narayan. *Mater. Sci. Eng. B*, **79** (1), 49 (2001).
- [18] K. Anestou, D. Papadimitriou, C. Tsamis, A.G. Nassiopoulou. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **10** (1), 309 (2005).
- [19] R. Hull. *Properties of Crystalline Silicon* (INSPEC, London, 1999).
- [20] A.A. Sirenko, J.R. Fox, L.A. Akimov, X.X. Xi, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber. *Sol. St. Commun.*, **113** (10), 553 (2000).
- [21] Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Л.И. Велигура, В.Я. Братусь, Р.С. Мельник, З.Л. Денисова, М.А. Мухльо. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **43**, 98 (2010).
- [22] В.В. Болотов, В.Е. Кан. *ФТП*, **43** (1), 31 (2009).
- [23] Н.А. Власенко, П.Ф. Олексенко, З.Л. Денисова, Н.В. Сопинский, Л.И. Велигура, Е.Г. Гуле, О.С. Литвин, М.А. Мухльо. *ФТП*, **45** (5), 596 (2011).
- [24] U. Kahler, H. Hofmeister. *Appl. Phys. A*, **74** (1), 13 (2002).
- [25] В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **41** (1), 153 (1999).
- [26] В.Я. Братусь, В.А. Юхимчук, Л.И. Бережинский, М.Я. Валах, И.П. Ворона, И.З. Индутный. *ФТП*, **35** (7), 854 (2001).
- [27] Н.А. Власенко, Н.В. Сопинский, Е.Г. Гуле, Э.Г. Манойлов, П.Ф. Олексенко, Л.И. Велигура, М.А. Мухльо. *ФТП*, **45** (11), 1470 (2011).
- [28] A. Yanotta, M. Schmidt, R. Janssen, Ch. Buchal, M. Stutzmann. *J. Non-Cryst. Sol.*, **299–302**, 688 (2002).
- [29] N.A. Vlasenko, Z.L. Denisova, V.S. Khomchenko. *Phys. Status Solidi A*, **81**, 657 (1984).
- [30] A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinos, P. Groening, A.R. Gonzales-Elipse. *J. Appl. Phys.*, **97** (11), 113 714 (2005).
- [31] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Nama. *Phys. Rev. Lett.*, **62** (12), 1388 (1989).
- [32] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. *ФТП*, **35** (9), 1041 (2001).
- [33] L. Rebohle, J. von Borany, H. Frob, T. Gebel, M. Helm, W. Skorupa. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **188** (1), 28 (2002).
- [34] M.M.G. Alemany, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **73** (23), 235 211 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of ErF<sub>3</sub> doping on photoluminescence of SiO<sub>x</sub> films

N.A. Vlasenko, N.V. Sopinskii, E.G. Gule,  
V.V. Strelchuk, P.F. Oleksenko, L.I. Veligura,  
A.S. Nikolenko, M.A. Mukhlyo

Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

**Abstract** Photoluminescence (PL) of SiO<sub>x</sub> films deposited on Si wafers by thermal evaporation of SiO in vacuum and doped for the first time with ErF<sub>3</sub> by co-evaporation was studied. It has been shown that non-annealed SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub>, as well as undoped films, passivate the surface of Si wafers and increase their edge PL intensity fivefold. The same increase takes place after annealing doped films in air at 750°C. Doping with ErF<sub>3</sub> results in the weakening of PL of Si nanoclusters if high-temperature annealing is used. In this case, the intensity of the PL band with the peak at 890 nm is also decreased. This band had been revealed for the first time, and is interpreted as transitions in defects of SiO<sub>x</sub> matrix on account of its peculiarities. Explanation of the above mentioned influence of the doping on PL of SiO<sub>x</sub> films is given. The intensive PL of Er<sup>3+</sup> ions in near-infrared region (<sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> and <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transitions) is observed on SiO<sub>x</sub>:ErF<sub>3</sub> films annealed in air at 750°C. This shows that it is possible to obtain high-demand luminescent emitters with the wavelength of 1.54 μm by a simple and inexpensive method.