

03

Влияние предварительного окислительного отжига на свойства пористого кремния, пропитанного вольфрам-теллуридным стеклом, активированным Er и Yb

© Е.С. Демидов^{1,2}, М.В. Карзанова^{1,2}, Ю.И. Чигиринский², А.Н. Шушунов²,
И.Н. Антонов², К.В. Сидоренко²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: demidov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2012 г.)

Изучено влияние предварительного окислительного отжига пористого кремния (ПК) на фотолюминесценцию (ФЛ) при лазерной накачке на длинах волн 532 и 980 nm, ЭПР и поперечный транспорт тока структур на основе ПК с вплавленным вольфрам-теллуридным стеклом (ВТС), легированным Er и Yb. Показано, что такой отжиг и наличие нанокристаллов кремния (*nc*-Si) в ПК способствуют многократному усилению ФЛ как ионов Er в ВТС, так и *nc*-Si в ПК на длинах волн 750 и 1540 nm соответственно. При сплавлении ВТС в ПК подавляются Pb-центры безызлучательной рекомбинации, сохраняется дискретное туннелирование электронов сквозь *nc*-Si-гранулы в ПК. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-02-97044р и в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“, ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

1. Введение

Известны успехи в увеличении квантового выхода фотолюминесценции (ФЛ) ионов редкоземельных металлов (РЗМ) Yb³⁺ и Er³⁺ путем дополнительной передачи на них энергии от источника лазерного возбуждения через наночастицы кремния в диэлектрических пленках SiO₂ [1–5], Y₂O₃ [6], Al₂O₃ [7]. Не менее интересной является подобная возможность увеличения эффективности ФЛ Er³⁺ вблизи актуальных для волоконной оптики длин волн 1530 nm в пористом кремнии (ПК), который представляет собой систему нанокристаллов кремния, вкрапленных в оксид кремния [8,9]. В работе [10] исследовали возможность сочетать в тонкопленочной структуре полезные свойства ПК и одного из самых эффективных для ФЛ ионов Er³⁺ матричных материалов — вольфрам-теллуридного стекла (ВТС) [11,12]. С этой целью была реализована дополнительная многоканальная передача внешнего возбуждения. Кроме непосредственного возбуждения ионов Er³⁺ и Yb³⁺ с последующей передачей энергии ионам эрбия, использованы два дополнительных канала транспорта энергии атомам эрбия через нанокристаллы кремния в ПК *nc*-Si → Er³⁺, *nc*-Si → Yb³⁺ → Er³⁺. Авторами [10] было показано, что в структурах ПК-ВТС по сравнению с объемным ВТС без *nc*-Si на порядок увеличивался квантовый выход ФЛ эрбия при длинноволновом лазерном возбуждении на длине волны λ = 980 nm и при коротковолновой накачке λ = 482 nm почти в 50 раз усиливалась интенсивность ФЛ иттербия и в 25 раз — эрбия. Представляется

важным исследовать влияние степени окисления ПК перед сплавлением ВТС по двум причинам. Во-первых, наличие оксидной фазы предотвращает декомпозицию ВТС из-за непосредственного взаимодействия кремния с компонентами этого стекла и возможное уменьшение квантового выхода люминесценции ионов РЗМ. Во-вторых, по мере окисления ПК сравнительно крупные фрагменты кремния в пористом слое распадаются на мелкие *nc*-Si [13,15] и тем самым увеличивается полезный вклад этих наночастиц в усиление ФЛ эрбия по каналам *nc*-Si → Er³⁺, *nc*-Si → Yb³⁺ → Er³⁺. В [10] перед сплавлением ВТС использовался естественно окисленный при комнатной температуре ПК, а предварительный окислительный отжиг (ПОО) ПК производился лишь при 1000°C. В настоящей работе изучено влияние ПОО ПК при температурах 500–900°C на ФЛ при лазерной накачке на длинах волн 532 и 980 nm, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и поперечный транспорт тока структур на основе ПК с вплавленным ВТС, легированным Er и Yb.

2. Эксперимент

В качестве исходных подложек использовался монокристаллический кремний марки КДБ-0.3 с ориентацией (100), у ПК на котором наблюдается наиболее интенсивная красная ФЛ, связанная с *nc*-Si [13]. Как и ранее [10], слои ПК толщиной 1 μm с пористостью 50% формировались с помощью анодного травления кремния при плотности тока 10 mA/cm² в

электролите 50% HF : 50% C₂H₅OH. ПОО образцов ПК производился до нанесения ВТС на воздухе в диапазоне температур от 500 до 900 °С в течение 30 min при каждой температуре. Затем на образцы ПК наносились пленки ВТС толщиной 1 μm магнетронным распылением из мишени состава 67 TeO₂ : 25 WO₃ : 5 La₂O₃ : 2.5 Na₂O : 0.17 Er₂O₃ : 0.33 Yb₂O₃ в молярных процентах. Этот состав отличается от примененного в [10] ВТС 65 TeO₂ : 25 WO₃ : 6 La₂O₃ : 1 Er₂O₃ : 3 Yb₂O₃ меньшей вязкостью при 500 °С с большей эффективностью ФЛ эрбия, при почти на порядок меньшей доле РЗМ, которая была обеспечена с помощью замещения части компонентов диоксидом натрия. Это замещение было сделано для предотвращения гасящего влияния на люминесценцию ионов ОН-групп [15], практически всегда присутствующих при синтезе ВТС. Для сплавления ВТС в ПК, как и в [10], применялся отжиг в вакууме в течение 30 min при температуре 500 °С, при которой ВТС размягчается до жидкого состояния. Вакуумная откачка устраняла газовое давление в порах ПК, препятствующее втягиванию в них стекла, и позволяла дополнительно понизить вязкость ВТС за счет уменьшения поверхностного натяжения. Затем в течение 30 min проводился окислительный отжиг структуры ПК-ВТС для доокисления компонентов ВТС.

Оптические параметры пленок ВТС определялись с помощью эллипсометра MicroPhotonics PhE-102. Сразу после нанесения их толщина составляла 1 μm, показатель преломления $n = 2.0$, что соответствует значению для массивных образцов ВТС [12,16]. Для возбуждения ФЛ использовались импульсный лазер YAG:Nd на длине волны второй гармоники $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ мощностью 40 mW и полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ мощностью 1 W, подобно тому, как это делалось в [10]. При возбуждении Nd-лазером спектры ФЛ записывались на установке grm2000 фирмы Nanometrics в диапазоне 650–1700 nm, полупроводниковым лазером с помощью фотоприемника марки „DILFS Co.“ DPD2000P/B, соединенного с синхронным детектором, и обеспечивающим наблюдение спектров ФЛ в ближней ИК-области 1420–1640 nm. Спектры ЭПР снимались на спектрометре Bruker EMX+. Поперечный транспорт тока изучался на диодных структурах с индиевыми контактами на слое ПК-ВТС на анализаторе Agilent Ntechnologies B1500A с разрешающей способностью по току 10^{-16} A , по напряжению 0.5 μV.

3. Результаты и их обсуждение

Как и в [10] мы по данным поперечного транспорта тока и ЭПР убедились в том, что сплавление ВТС в ПК не привело к исчезновению в нем наночастиц кремния. Данные поперечного транспорта тока показали, что пропитка ПК сплавлением ТС привела к снижению проводимости пористого слоя. Но ВАХ имели такой же вид, как и для исходных пористых слоев кремния,

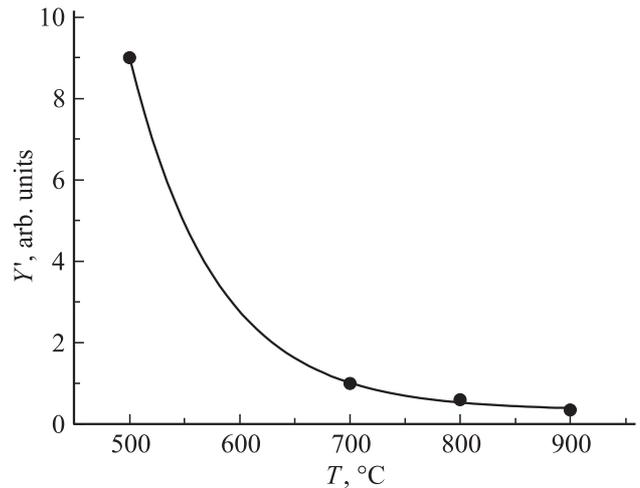


Рис. 1. Зависимость амплитуды первой производной Y' спектра поглощения ЭПР при 293 К P_b -центров в ПК-ВТС от температуры предварительного окислительного отжига ПК.

содержали три участка — линейный при малых токах, участок экспоненциального роста тока с ростом напряжения и участок, соответствующий выходу из режима кулоновской блокады туннелирования [9]. Изменение температуры ПОО от 500 до 900 °С привело к изменению удельного сопротивления слоев ПК-ВТС согласно линейным участкам ВАХ от 10^9 до $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ и изменению среднего числа гранул N кремния в ПК вдоль линий тока согласно наклону экспоненциального участка ВАХ в полулогарифмическом масштабе от $3 \cdot 10^2$ до 10^3 . Одинаковый функциональный вид ВАХ означает, что сплавление ТС не привело к исчезновению наночастиц кремния вследствие химического взаимодействия их с низкоплавким оксидом. Снижение проводимости ПК и возрастание N после введения ВТС объясняется уменьшением размера гранул кремния и распадом крупных фрагментов кремния на мелкие гранулы вследствие частичного окисления кремния в ПК кислородом при ПОО.

У слоев ПК-ВТС наблюдался анизотропный спектр ЭПР, состоящий из четырех линий тонкой структуры с характерной угловой зависимостью известных P_b -центров безызлучательной рекомбинации на наночастицах Si в ПК [17], что является признаком сохранения этих наночастиц в ПК после ПОО во всем интервале температур от 500 до 900 °С и сплавления ВТС при 500 °С. Данные на рис. 1 показывают, что увеличение температуры ПОО ПК приводит к монотонному спаду амплитуды первой производной Y' спектра поглощения ЭПР P_b -центров в ПК-ВТС.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ исследуемых структур ПК-ВТС с различными температурами ПОО, без ПОО, а также пленка ВТС на подложке кремния без пористого слоя при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$. Применение этой длинноволновой накачки, когда ионы Er^{3+} возбуждаются непосредственно

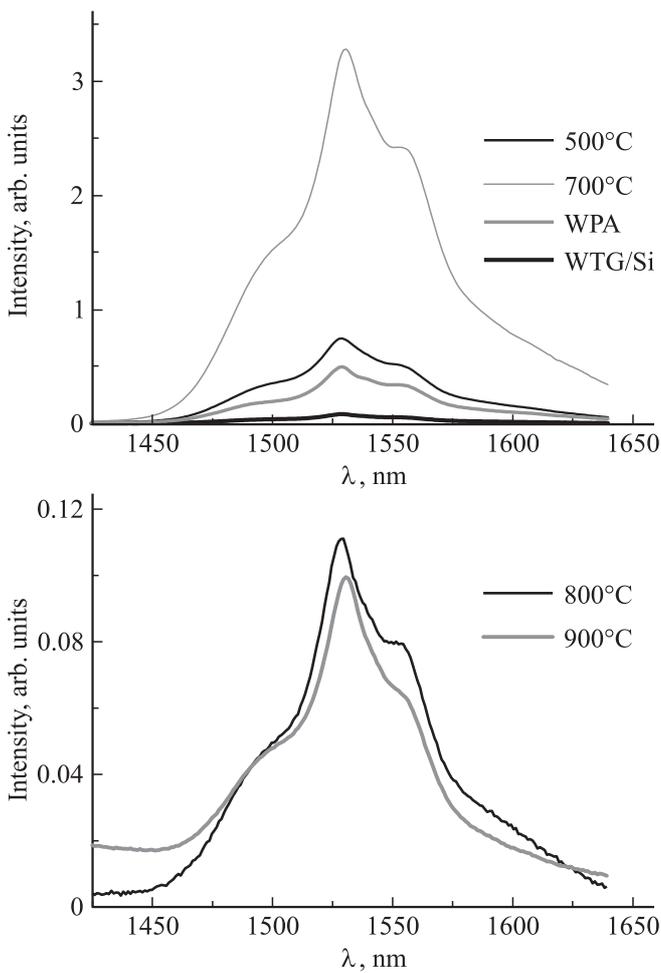


Рис. 2. Влияние ПОО при 500–900°C ПК на спектры ФЛ при 293 К структур ПК–ВТС при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$. Для сравнения приведены спектры ФЛ слоя ВТС на кремнии без слоя ПК (WTG/Si) и структуры ПК–ВТС без предварительного отжига ПК (WPA).

внешним излучением лазера без участия *nc*-Si, необходимо было для проверки сохранения люминесцентных свойств вплавленного в ПК ВТС на длинах волн около 1540 nm. Как видно на рис. 2, во всех вариантах напыленных пленок ВТС виден характерный спектр ФЛ ионов Er^{3+} , интенсивность которого существенно меняется в зависимости от свойств подложки. Самый слабый спектр наблюдается у слоя ВТС/Si, возможно из-за химического взаимодействия компонентов ВТС с кремнием. На порядок больше возрастает интенсивность ФЛ слоя ВТС, вплавленного в естественно окисленный при комнатной температуре ПК. ПОО ПК при температурах до 700°C приводит к увеличению интенсивности ФЛ эрбия в 300 раз по сравнению с вариантом ВТС/Si и в 70 раз по сравнению со структурой ПК–ВТС без предварительного отжига ПК, что может быть связано с вышеназванной причиной — наличием оксидной фазы, предотвращающей декомпозицию ВТС и возможное

уменьшение квантового выхода люминесценции ионов РЗМ из-за непосредственного взаимодействия кремния с компонентами этого стекла при его последующем вплавлении при 500°C. Вместе с тем, согласно данным на рис. 2 ПОО при 800 и 900°C приводит к резкому спаду ФЛ ионов эрбия. Это может быть связано с тем, что при таких температурах ПОО происходит распад сравнительно крупных фрагментов Si в ПК на мелкие наночастицы, которые поглощают большую часть излучения на длине волны 980 nm без передачи энергии ионам эрбия.

На рис. 3 показаны спектры ФЛ исследуемых структур ПК–ВТС с различными температурами ПОО, без ПОО, а также пленка ВТС на подложке кремния без пористого слоя при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$. Как видно, имеет место широкая полоса ФЛ *nc*-Si ПК в диапазоне 650–900 nm с максимумом около 780 nm, которая, как и должно быть, отсутствует у образца ВТС/Si, полоса ФЛ ионов Yb^{3+} с пиком на длине волны 980 nm и полоса ФЛ ионов Er^{3+} с максимумом

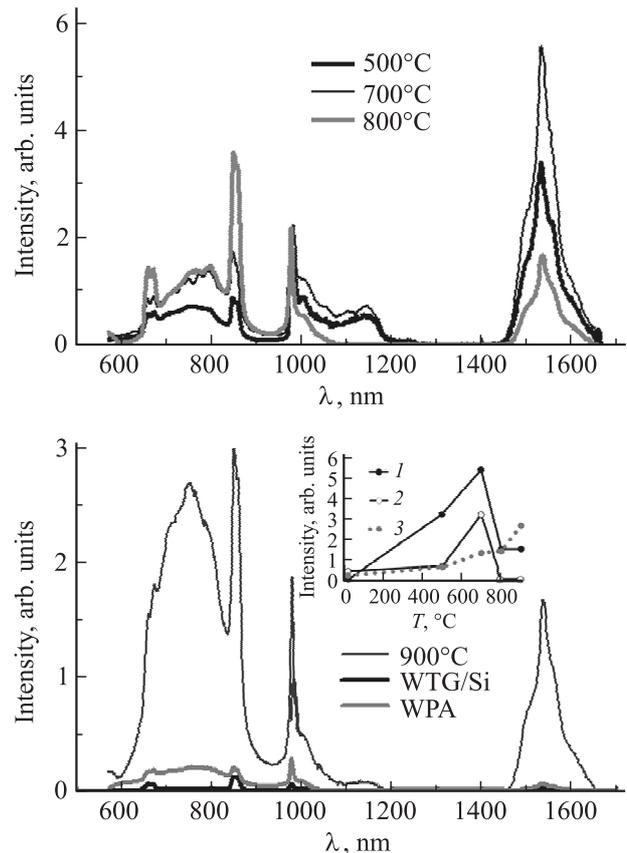


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, при возбуждении неодимовым лазером на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$. На вставке справа — зависимости максимума интенсивности ФЛ на длине волны $\lambda = 1540 \text{ nm}$ ионов Er^{3+} — кривые 1, 2 и $\lambda = 780 \text{ nm}$ *nc*-Si в ПК — кривая 3 структур ПК–ВТС от температуры ПОО: 1, 3 — при возбуждении неодимовым лазером на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, 2 — при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$.

около 1540 nm. Кроме того, наблюдаются неизвестной природы острые пики ФЛ 670 и 840 nm, присутствующие и в образцах ВТС/Si без ПК. Самая слабая ФЛ во всем исследованном диапазоне длин волн наблюдается у образцов ВТС/Si. ФЛ ионов РЗМ усиливается в ВТС, вплавленном в ПК, и существенно возрастает по мере возрастания температуры ПОО. Интенсивность ФЛ ионов Yb^{3+} резко увеличивается в образцах с ПОО ПК до 500°C и затем слабо меняется с ростом температуры ПОО до 900°C. Изменения интенсивностей ФЛ $nc\text{-Si}$ в ПК при возбуждении 532 nm на рис. 3 и ионов Er^{3+} при обоих вариантах возбуждений 980 и 532 nm на рис. 2 и 3 более наглядно видно на вставке рис. 3, где показаны зависимости максимума ФЛ вблизи $\lambda = 1540$ nm ионов Er^{3+} и вблизи 780 nm $nc\text{-Si}$ в ПК структур ПК–ВТС от температуры ПОО.

Как видно на рис. 3, имеет место монотонное возрастание интенсивности ФЛ $nc\text{-Si}$ с ростом температуры ПОО вследствие вышеупомянутого образования большего числа наночастиц кремния из-за распада сравнительно крупных фрагментов Si при их окислении в ПК. В структуре ПК–ВТС с ПОО при 900°C интенсивность ФЛ $nc\text{-Si}$ в ПК возросла в 16 раз по сравнению с ПК–ВТС без предварительного отжига ПК.

В случае коротковолнового возбуждения на длине волны $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm наиболее эффективной для усиления ФЛ ионов Er^{3+} оказалась температура ПОО 700°C. Согласно данным на рис. 3 интенсивность ФЛ ионов Er^{3+} такой структуры ПК–ВТС на длине волны 1540 nm возросла в 70 раз при коротковолновой накачке и в 7 раз при длинноволновой по сравнению со структурой без предварительного отжига. При коротковолновой накачке ПОО ПК при температурах 800 и 900, как и при длинноволновом возбуждении, приводит к спаду эрбиевой люминесценции, который в схемах передачи возбуждения $nc\text{-Si} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, $nc\text{-Si} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ может быть связан с увеличением прослойки оксида кремния между нанокристаллами Si и ионами РЗМ в ВТС и ослаблению непосредственной передачи возбуждения между этими оптически активными центрами в ПК–ВТС.

Отметим, что в работе [13] окислительные отжиги образцов ПК при температурах до 700°C приводили только к подавлению ФЛ $nc\text{-Si}$ в районе 0.6–0.9 μm . При этом в ПК на КДБ 0.3 и КЭС 0.01 возрастала интенсивность спектра ЭПР от P_b -центров безызлучательной рекомбинации, которые в [13] связывались с дислокациями в $nc\text{-Si}$, наводимыми механическими напряжениями, возникающие из-за разницы коэффициентов термического расширения кремния и диоксида кремния. Представленные здесь данные указывают на то, что вплавленное ВТС снимает такие механические напряжения и приводит к уменьшению в ПК числа P_b -центров безызлучательной рекомбинации. Это подавление P_b -центров усиливается с ростом температуры ПОО, что приводит к спаду интенсивности ЭПР на рис. 1 и росту интенсивности ФЛ $nc\text{-Si}$ и ионов Er^{3+} на рис. 3.

4. Заключение

Изучено влияние предварительного окислительного отжига пористого кремния (ПК) на фотолюминесценцию (ФЛ) при лазерной накачке на длинах волн 532 и 980 nm, ЭПР и поперечный транспорт тока структур на основе ПК с вплавленным ВТС, легированным Er и Yb. Показано, что такой отжиг и наличие $nc\text{-Si}$ в ПК способствуют многократному усилению ФЛ как ионов Er в ВТС, так и $nc\text{-Si}$ в ПК на длинах волн 750 и 1540 nm, соответственно оптимальной для усиления ФЛ ионов эрбия является температура отжига 700°C. При этом квантовый выход ФЛ ионов Er^{3+} увеличился в 70 раз при коротковолновой накачке и в 7 раз при длинноволновой по сравнению со структурой без предварительного отжига. При вплавлении ВТС в ПК подавляются P_b -центры безызлучательной рекомбинации, сохраняется дискретное туннелирование электронов сквозь $nc\text{-Si}$ -гранулы в ПК. Усиливалась и ФЛ нанокристаллов кремния с температурой отжига. В структуре с предварительным окислительным отжигом при 900°C интенсивность ФЛ $nc\text{-Si}$ возросла в 16 раз. Подавление P_b -центров безызлучательной рекомбинации и улучшение люминесцентных характеристик ПК–ВТС связано с тем, что вплавление ВТС снимает механические напряжения в $nc\text{-Si}$ в ПК.

Авторы выражают благодарность Бирюкову А.А. и Европейцеву Е.А. за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* **84**, 2, 4525 (1998).
- [2] G. Franzo, D. Pacifici, V. Vinciguerra, F. Priolo, F. Iacona. *J. Appl. Phys. Lett.* **76**, 16, 2167 (2000).
- [3] P.G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman. *J. Appl. Phys. Lett.* **76**, 17, 2325 (2000).
- [4] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Appl. Phys. Lett.* **73**, 21, 3108 (1998).
- [5] A. Kozanecki, D. Kuritsyn, W. Jantsch. *Opt. Mater.* **28**, 6–7, 850 (2006).
- [6] A.O.G. Dikovska, P.A. Atanasov, M. Jimenez de Castro, A. Perea, J. Gonzalo, C.N. Afonso, J. Garcia Lopez. *Thin Solid Films* **500**, 1–2, 336 (2005).
- [7] Q. Song, Ch. Li, J. Li, W. Ding, S. Li, J. Xu, X. Deng, Ch. Song. *Opt. Mater.* **28**, 1344 (2006).
- [8] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, В.Г. Шенгуров. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 10, 794 (1998).
- [9] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова. *Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ* **1**, 22 (2005).
- [10] 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).
- [11] J. Zhang, Sh. Dai, G. Wang, H. Sun, L. Zhang, L. Hu. *J. Lumin.* **115**, 1–2, 45 (2005).

- [12] Ю.М. Сорокин, В.С. Ширяев. Оптические потери в световодах. Изд-во ННГУ, Нижний Новгород (2000). 324 с.
- [13] Н.Е. Демидова. Автореф. канд. дис. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород (2010). 18 с.
- [14] Е.С. Демидов, Н.Е. Демидова, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Слобняков. ФТТ **51**, 1894 (1997).
- [15] Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, T. Kanamori, T. Shimada. Tellurite glass optical amplifier and light source. Assignee: Nippon Telegraph and Telefon Corporation, Shinjuku-ku (JP). Patent USA, N: US 6,266,181 B1. 24.07.2001.
- [16] Н.Е. Алексеев, В.П. Гапонцев, М.Е. Жаботинский, В.Б. Кравченко, Ю.П. Рудницкий. Лазерные фосфатные стекла. Наука, М. (1980). С. 284.
- [17] A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. J. Phys.: Cond. Matter. **10**, 1, L19 (1998).