

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.315.592

ЛЕШОК АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
АНСАМБЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ  
КРЕМНИЯ**

05.27.01 – твердотельная электроника, микроэлектроника и  
наноэлектроника

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Минск 2000

Работа выполнена в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Борисенко В.Е.

Научный консультант: к.т.н. Лазарук С.К.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., профессор Яблонский Г.П.

д.ф.-м.н., доцент Борздов В.М.

Оппонирующая организация: Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

Защита состоится “27” апреля 2000 г. в 16<sup>00</sup> на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.15.03 в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники по адресу: 220027, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, БГУИР, 1 уч. корпус, тел. 239-89-89.

БІЛІЯТЭКА  
Рэгістрацыя дыпламаў  
Інфармацыйны  
і радыёэлектроніка

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Автореферат разослан “27” марта 2000 г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследований.** Современные тенденции в развитии микроэлектроники, функциональной электроники наравне с синтезом и исследованием новых требуют постоянного развития и совершенствования существующих материалов и технологий. Кремний является базовым материалом современной микроэлектроники. На его основе разработаны и выпускаются различные электронные приборы, начиная от дискретных диодов и транзисторов, и кончая современными ультрабольшими интегральными микросхемами. И только в оптоэлектронике, сравнительно небольшой, но очень важной области, кремний до недавнего времени не использовался в силу непрямого характера запрещенной зоны.

С 1990 г. во всем мире наблюдается бурный рост исследований по кремниевой тематике. Это связано с обнаружением необычных свойств у кремниевых наноструктур. При уменьшении размеров до нанометрового диапазона изменяется зонная структура кремния вследствие эффекта квантового ограничения и в нем возникает интенсивная люминесценция. Данное явление создаст основу для развития кремниевой оптоэлектроники, которая сдерживалась отсутствием кремниевых элементов для оптических коммуникаций.

При оптическом возбуждении нанокристаллические частицы кремния излучают свет, причем эффективность этого процесса может достигать нескольких процентов и выше. Более того, при варьировании параметров распределения частиц, условий их получения и контактирующих материалов, при введении различных легирующих примесей спектр люминесценции может сдвигаться от ближнего ИК диапазона до зеленого, а после быстрого термического окисления даже до голубой/фиолетовой области спектра. Уже созданы первые светоизлучающие приборы на основе нанокристаллического кремния. Однако для широкого применения оптоэлектронных кремниевых структур необходимо решить целый ряд таких важных вопросов, как обеспечение воспроизводимого формирования заданных ансамблей нанокристаллических частиц кремния; изучение внешних воздействий (физических факторов), влияющих на интенсивность и стабильность излучательных характеристик; исследование влияния различных примесей, уровня легирования, контактирующих материалов и сред на люминесцентные характеристики нанокристаллического кремния.

Решение названных проблем позволит не только создавать ансамбли нанокристаллических частиц кремния с заданными свойствами, но и разработать

эффективные технологии формирования элементов и приборов нано- и оптоэлектроники на их основе для нового поколения информационных систем.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Работа выполнялась в Лаборатории наноэлектроники и новых материалов Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники в рамках исследовательских проектов Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, Республиканских научно-технических программ "Новые материалы и технологии", "Информатика" и межвузовской программы "Наноэлектроника".

Часть представленных исследований проводилась в кооперации со специалистами из ИОНХ, ИФ, ИФГТ и П Академии наук РБ, Государственного центра "Белмикрoанализ" НПО "Интеграл", Университета г. Кайзерслаутерн (Германия) и Университета г. Тренто (Италия).

**Целью** настоящей работы явилось установление закономерностей излучения света ансамблями нанокристаллических частиц кремния, формируемыми электрохимическим анодным растворением монокристаллического кремния, в зависимости от параметров материала подложки, условий формирования, методов введения и активации эрбия для разработки на их основе интегральных оптоэлектронных элементов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- провести анализ состояния исследований наноразмерных кремниевых структур и попыток создания светоизлучающих приборов на основе пористого нанокристаллического кремния;
- исследовать влияние температуры обработки, примесей и различных контактирующих материалов на люминесцентные характеристики нанокристаллического кремния;
- исследовать влияние условий введения, активации и излучения эрбия в пористом кремнии на его оптические свойства;
- разработать модель люминесценции ансамблей нанокристаллических частиц полупроводников и программу расчета излучательных характеристик оптоэлектронных приборов на их основе;
- разработать и исследовать оптоэлектронный элемент на основе пористого кремния.

**Научная новизна** полученных результатов состоит в следующем:

1. Показано, что циклическая скоростная термообработка при 900°C в течение

20 с в кислородсодержащей атмосфере приводит к росту интенсивности фотолюминесценции пористого нанокристаллического кремния вследствие увеличения общего количества оптически активных в видимой области спектра наноразмерных объектов по мере окисления нанокристаллитов кремния.

2. Установлено, что механическое отделение пористого нанокристаллического кремния от подложки, его измельчение и смешивание с диметилполисилоксаном СКТН-2Ф6 приводит к формированию композиции с большей интенсивностью люминесценции по сравнению с люминесценцией исходного пористого кремния, что связано с увеличением общей площади излучающей поверхности. При этом спектр излучения сдвинут в более высокоэнергетическую область вследствие изменения электронных состояний в кристаллитах из-за их химического взаимодействия с молекулами полимера.
3. При комнатной температуре обнаружена люминесценция эрбия в пористом нанокристаллическом кремнии, диффузионно легированном из поверхностной оксидной пленки, сформированной по золь-гель технологии. Установлено, что оптически активные Er-O комплексы наиболее эффективно образуются в результате термообработки при 950°C, которая приводит к удалению OH- групп, способствующих гашению люминесценции.
4. Обнаружена интенсивная люминесценция эрбиевых ионов как в излучающем пористом кремнии, сформированном на подложках р-типа проводимости, так и в неизлучающем пористом кремнии, сформированном на p<sup>+</sup>-подложках.
5. Разработана модель и компьютерная программа моделирования люминесценции ансамблей нанокристаллических частиц кремния, учитывающая вклад в результирующее излучение различных типов наночастиц (кластеры, шнуры) и их распределение по размерам.

**Практическая значимость** полученных результатов заключается в следующем:

1. Разработана простая и дешевая технология получения светоизлучающих композиций на основе органического полимера и пористого нанокристаллического кремния, определены возможности ее использования для изготовления пленочных оптических элементов.
2. Впервые при комнатной температуре получена интенсивная фотолюминесценция эрбия, введенного в пористый кремний

диффузионным легированием, и определены возможности создания оптических трансформаторов из видимой области спектра в область 1,54 мкм на этой основе.

3. Разработан программный комплекс, позволяющий проводить моделирование люминесцентных свойств оптоэлектронных приборов на основе ансамблей нанокристаллических частиц кремния на IBM-совместимых компьютерах с минимальными затратами машинных ресурсов.
4. Разработана конструкция и изготовлен прототип интегральной оптоэлектронной ячейки, включающей светоизлучающий диод и фотодетектор на основе пористого кремния, соединенные многослойным волноводом из оксида алюминия.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Формирование ансамблей нанокристаллических частиц кремния и их последующее введение в диметилполисилоксан СКТН-2Ф6 позволяет получать люминесцирующие полимерные композиции для пленочных светоизлучающих и светопроводящих элементов.
2. Введение эрбия в пористый нанокристаллический кремний из оксидной пленки, сформированной по золь-гель технологии и подвергнутой термообработке при 950°C, обеспечивает оптическую активацию эрбия за счет включения его в кислородсодержащие комплексы.
3. Использование в качестве матрицы пористого нанокристаллического кремния, имеющего собственную полосу излучения с максимумом около 800 нм, обеспечивает повышение в 5 и более раз интенсивности люминесценции введенного в него эрбия за счет дополнительной оптической накачки излучением пористого кремния.
4. Для адекватного моделирования люминесцентных свойств ансамбля нанокристаллических полупроводниковых частиц достаточно учета количественного соотношения кластеров и шнуров в нем, а также размерной зависимости оптических свойств составляющих его наночастиц.
5. Нанокристаллический пористый кремний позволяет формировать интегральные пассивные и активные оптические элементы, объединение которых в оптоэлектронные ячейки с высокой эффективностью обеспечивается волноводами из анодного оксида алюминия, легированного титаном.

**Личный вклад соискателя.** Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в его непосредственном участии в проведении

экспериментальных исследований, в разработке представленной в диссертации модели, в анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов, в разработке конструкций, создании и исследовании оптоэлектронных элементов на основе кремний совместимой технологии.

**Апробация работы.** Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на научно-технической конференции, посвященной 30-летию деятельности коллектива БГУИР (Минск, 1994 г.), Всероссийской научно-технической конференции "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники" (Таганрог, 1994 г.), на научно-технической конференции "Современные проблемы радиотехники, электроники и связи", посвященной 100-летию радио (Минск, 1995 г.), международных конференциях "NANOMEETING-95" (Минск, 1995 г.) и "NANOMEETING-99" (Минск, 1999 г.), международных конференциях Европейского материаловедческого общества "E-MRS'96" (Страсбург, Франция, 1996 г.) и "E-MRS'99" (Страсбург, Франция, 1999 г.), II Международной научно-технической конференции "Современные средства связи" (Нарочь, 1997 г.), Европейском симпозиуме "Materials for Advanced Metallization" MAM-99 (Остенде, Бельгия, 1999 г.), 6-ой международной конференции "Mixed Design of Integrated Circuits and Systems" (Краков, Польша, 1999 г.).

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в научно-технических журналах, 5 статей и 4 тезиса докладов в сборниках конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 135 страниц, в том числе 54 рисунка на 54 страницах, 2 таблицы на 4 страницах, 3 приложения на 3 страницах и библиография из 121 наименования на 10 страницах.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель и основные задачи, изложена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен обзор литературы и определено современное состояние исследований методов формирования и люминесцентных свойств ансамблей наноразмерных кремниевых структур.

Отмечено, что к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по их изучению, рассмотренный на примере пористого кремния и различных кластерно осажденных структур. Обилие методов и режимов формирования данных структур явилось причиной существующего многообразия гипотез о причинах возникающей интенсивной люминесценции в видимой и ИК области.

Для объяснения механизма люминесценции в литературе называются несколько причин: квантово-размерный эффект, локализованные состояния на поверхности нанокристаллита, новые молекулярные образования (полисиланы, гидриды, силоксены), наличие аморфной фазы с пассивированной водородом поверхностью. Тем не менее, последние экспериментальные исследования свидетельствуют о несостоятельности моделей молекулярных комплексов, и для объяснения люминесценции используется комбинация модели квантового ограничения и модели поверхностных локализованных состояний.

Далее проанализированы работы, в которых впервые реализованы светоизлучающие устройства на основе пористого нанокристаллического кремния. Отмечены основные особенности и систематизированы наиболее важные параметры разработанных к настоящему времени светоизлучающих диодов. Указаны пути повышения квантовой эффективности и стабильности излучения данных приборов.

В заключении, на основе анализа литературных данных сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** рассмотрены вопросы общей и специальной подготовки образцов, методики и техника их анализа. Общая подготовка проводилась для получения исходных кремниевых пластин с бездефектной химически чистой поверхностью. Специальная подготовка образцов отвечала конкретным целям эксперимента и включала формирование пленок требуемого состава на



поверхности гладких и пористых подложек. Формирование подложек с пористым слоем осуществляли по известным методикам электрохимической обработки пластин кремния в жидких электролитах. Толщина слоев пористого кремния составляла 5-20 мкм, средний диаметр пор 20-50 нм. Для формирования оксидных пленок использовали пленкообразующие растворы тетраэтоксисилана, содержащие примесь бора, фосфора и эрбия в количестве 30 вес.%  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и 20 вес.%  $Er_2O_3$ , соответственно. Пленочные структуры формировали методом центрифугирования при скоростях вращения центрифуги 2700 об/мин в течение 25-30 с. Оксидные пленки формировали при традиционной длительной термообработке со скоростью нагрева 24 град/мин в течение 1-2,5 ч на воздухе, в вакууме и в среде азота. Отжиг образцов пористого кремния и формирование оксидных пленок проводили и при скоростной термообработке секундной длительности со скоростью нагрева 100 град/с в диапазоне температур 20-1200°C на воздухе. Легированные эрбием образцы пористого кремния формировали также катодной обработкой в спиртовом растворе  $Er(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  при плотности тока 125 мкА/см<sup>2</sup> в течение 30 минут с последующей термообработкой при 800-1200°C. Кремниевые интегральные элементы оптоэлектроники изготавливали нанесением алюминия толщиной 1 мкм поверх слоя пористого кремния с последующим формированием геометрии структур анодированием алюминия через маску в 5 % водном растворе щавелевой кислоты в режиме постоянного потенциала при напряжении формовки 45 В в течение 20 мин.

Полученные структуры анализировали методами ВИСМС, ВНСМС, а также просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией. Показатель преломления и толщину оксидных пленок контролировали эллипсометрическим методом и посредством механического поверхностного профилометра Sloan Dektak 8000. Фотоломинесценцию пористого кремния и полимерных композиций с нанокристаллическим кремнием исследовали с помощью спектрофлуориметра Fica-55 со встроенной коррекцией спектральной чувствительности фотоэлектронного умножителя. Люминесценцию эрбийсодержащих пленок исследовали на спектрометре MDR-23 при использовании в качестве источника возбуждения Ar-ионного лазера и ксеноновой лампы.

В выводах по главе отмечено, что подготовка экспериментальных образцов, использование представленных методов анализа и исследование сформированных оптоэлектронных элементов позволяют получить достоверную многостороннюю информацию об особенностях структуры и люминесцентных свойствах ансамблей нанокристаллических частиц кремния.

В третьей главе проведено экспериментальное исследование люминесцентных свойств ансамблей нанокристаллических частиц в пористом кремнии.

Исследовано влияние циклической скоростной термообработки и поверхностных пленок, полученных золь-гель методом, на люминесценцию пористого нанокристаллического кремния. Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении числа циклов термообработки при 900°C в течение 20 с наблюдается рост интенсивности излучения до определенного предела, а затем опять спад. Рост интенсивности люминесценции объясняется уменьшением размеров нанокристаллитов кремния вследствие роста оксида и, соответственно, увеличением общего количества оптически активных в видимой области спектра наноразмерных объектов. Гашение излучения происходит уже после полного их окисления. При поверхностном подтравливании образцов резкий рост интенсивности свечения наблюдается вследствие удаления с поверхности пористой пленки, поглощающей люминесценцию, и изменения поверхностных состояний. Для улучшения стабильности излучательных характеристик пористого кремния, приготовленного путем электрохимической анодной обработки, можно использовать скоростной термический отжиг как достаточно быстрый и эффективный метод. Существенное влияние сформированных на поверхности и содержащих примеси оксидных пленок (производных ТЭОС - КФК и КБСК) на излучательные характеристики нанокристаллического кремния отсутствует.

Разработана технология создания люминесцирующей композиции на основе органического полимера и нанокристаллического кремния, исследованы ее оптические свойства. Основные этапы предложенной технологии включают формирование слоя нанокристаллического пористого кремния на монокристаллической кремниевой подложке путем ее анодной обработки в растворе плавиковой кислоты, механическое отделение и измельчение материала пористого слоя, приготовление композиции из прозрачного в видимой области спектра органического полимера и нанокристаллического кремния, введение в композицию катализатора и нанесение ее на подложку, полимеризацию. Спектр излучения композиции имеет большую интенсивность по сравнению со спектром исходного пористого нанокристаллического кремния, что объяснено увеличением общей площади излучающей поверхности и сдвинуто в более высокоэнергетическую область излучений по сравнению со спектром люминесценции исходного пористого кремния вследствие изменения электронных состояний из-за химического взаимодействия нанокристаллитов с

молекулами полимера. Разработанная полимерная композиция может использоваться для создания пленочных светопроводящих элементов.

Исследована люминесценция эрбия в пленках, сформированных на пористом кремнии различной степени пористости по золь-гель технологии и методом электрохимической обработки. Особо отмечен ряд важных условий, являющихся определяющими для увеличения эффективности 1,54 мкм люминесценции данных структур:

1) более высокое содержание эрбия в пористом слое по сравнению с его растворимостью в монокристаллическом кремнии, а эффективная толщина активного слоя определяется толщиной пористого кремния и может быть легко увеличена до значений в несколько микрометров;

2) высокое содержание кислорода, предоставляемое развитой поверхностью пористого кремния, является необходимым условием эффективной люминесценции эрбия;

3) отжиг при температуре 950°C и выше является необходимым условием для активации люминесценции эрбия (влияние высокотемпературного отжига на люминесценцию эрбия заключается в испарении гидроксильных и углеродсодержащих групп являющихся центрами безызлучательной рекомбинации из сформированных образцов, а также в создании условий для связывания кислорода с эрбием, в результате чего увеличивается доля оптически активного эрбия в шестикоординационной связи с кислородом);

4) ионы эрбия испытывают дополнительное возбуждение за счет энергии высвобождающейся при рекомбинации электронно-дырочных пар в полупроводниковом материале матрицы, образованном нанокристаллитами, обладающими широкой и прямой запрещенной зоной вследствие эффекта квантового ограничения носителей заряда.

На основании проведенных исследований предложен механизм фотолюминесценции пористого кремния, легированного эрбием, на длине волны 1,54 мкм, который учитывает как прямой канал возбуждения внешним источником, так и дополнительный канал возбуждения, связанный с собственным излучением материала матрицы.

Исследована зависимость интенсивности фотолюминесценции эрбия от материала подложки, толщины пористого слоя и температуры отжига. Определены возможности создания оптических трансформаторов из видимой области спектра в область 1,54 мкм с применением легированных эрбием слоев пористого нанокристаллического кремния.

В четвертой главе представлены модель и программы расчета люминесцентных свойств ансамблей нанокристаллических частиц кремния.

В предложенной модели учтено, что рассматриваемые ансамбли состоят из кремниевых кластеров и нитевидных частиц различного размера и ориентации. Как свидетельствует эксперимент, нанокристаллиты такого типа образуют пористый кремний и кластерно осажденные структуры.

Основная идея предлагаемого метода расчета заключается в представлении спектра люминесценции всего ансамбля как суперпозиции излучения индивидуальных частиц, которые вносят наиболее существенный вклад в люминесценцию. На первом этапе задается распределение кремниевых нанокристаллитов по размерам. Обычно это стандартное распределение Гаусса, но может быть и произвольное, определенное пользователем распределение.

Зависимость ширины прямой запрещенной зоны кремния от размеров кластеров и нитевидных структур использовали для расчета основной длины волны излучения нанокристаллитов каждого типа и размера. Затем, принимая во внимание тот факт, что спектр излучения индивидуальных частиц имеет не линейчатый характер, а некоторый размытый пик, для Гауссова распределения интенсивности излучения он записан в виде:

$$I_{\lambda} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda - \lambda_{mi}}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1)$$

где  $\lambda_{mi} = \frac{hc}{E}$ . Величина  $\sigma$  имеет достаточно малые значения по отношению к  $\lambda_{mi}$ .

В наших расчетах  $\sigma$  принято равным  $0,1\lambda_{mi}$ . Далее, используя соответствующее распределение, рассчитывается количество частиц (или их вклады в общий спектр) соответствующих размеров. Результирующий спектр получается после нормализации и сложения интенсивностей излучений индивидуальных частиц с учетом функции их распределения:

$$I = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} n_j \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_j - \lambda_{mi}}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (2)$$

В данном случае следует заметить, что знак суммы выступает в роли символа, означающего суперпозицию спектров элементарных частиц.

Разработана программа и проведено моделирование спектров люминесценции ансамблей, состоящих из кремниевых кластеров и нитевидных

структур с ориентацией (100), где их средний размер варьировали от 1,5 нм до 5 нм, а среднеквадратичное отклонение составляло 0,1-0,5 нм. При этом использовали стандартное гауссово распределение частиц по размерам, которое наиболее адекватно характеризует реальные ансамбли нанокристаллов. Сравнение спектров люминесценции различных типов нанокристаллитов - кластеры и нитевидные структуры с одинаковыми параметрами распределения, обнаруживало смещение максимума излучения в более длинноволновую область с одновременным уширением спектров для нитевидных структур. С уменьшением среднего размера нанокристаллитов спектр люминесценции сдвигался из красной/оранжевой области в зеленую и даже голубую. Данный феномен находит свое объяснение в рамках квантово-размерного эффекта. Такие же закономерности прослеживались и при использовании произвольного, задаваемого пользователем распределения наночастиц по размерам. Рассчитанные спектры согласуются с экспериментальными данными для пористого кремния и кластерно осажденных структур. Помимо чисто кремниевых ансамблей возможен расчет экспериментально формируемых систем наноразмерных частиц произвольного вида.

**В пятой главе** представлены разработанные оптические элементы на основе ансамблей нанокристаллических частиц кремния.

Определены возможные пути использования люминесцирующей композиции на основе органического полимера и нанокристаллического кремния в качестве различных светопередающих каналов, объединительных или развязочных элементов.

Изготовлены светоизлучающие диоды на основе пористого кремния, легированного эрбием, и исследованы их параметры. Данные светодиоды характеризуются отношением между токами в прямом ( $I_f$ ) и обратном ( $I_r$ ) направлениях порядка 2000, что является высоким значением для подобного класса приборов, свидетельствующим о качестве сформированного барьера Шоттки. Важно отметить, что в разработанной конструкции эмиссия света наблюдается только по периметру алюминиевого электрода, так как алюминиевая пленка непрозрачна для проникновения света. В данном случае часть света поглощается внутри диода. По этой причине эффективность данного светодиода 0,01 % на порядок меньше чем для аналогичного диода с прозрачным электродом, тем не менее, данная конструкция характеризуется высокой стабильностью. Проведенные испытания показали, что светоизлучение при постоянном смещении в течение 1000 часов не демонстрирует заметных деградационных эффектов.

Разработана интегрированная на кремнии оптоэлектронная ячейка, схематическое изображение которой приведено на рисунке. Ячейка состоит из двух переходов Шотки алюминий - пористый кремний, соединяющего их слоя анодного оксида алюминия и ниобиевой маски на поверхности алюминиевых электродов. Один из переходов функционирует как светоизлучающий диод, другой как фотодетектор. Расстояние между ними 20 мкм. Анодный оксид алюминия защищает поверхность пористого кремния от воздействия атмосферного кислорода. Кроме того, он играет и другую важную роль - оптического волновода. Верхняя пленка ниобия имеет двойное назначение. Прежде всего она используется как маска при селективном анодировании алюминия, а также действует как отражатель, ограничивая пространство распространения света внутри слоя оксида алюминия, как показано на рисунке.

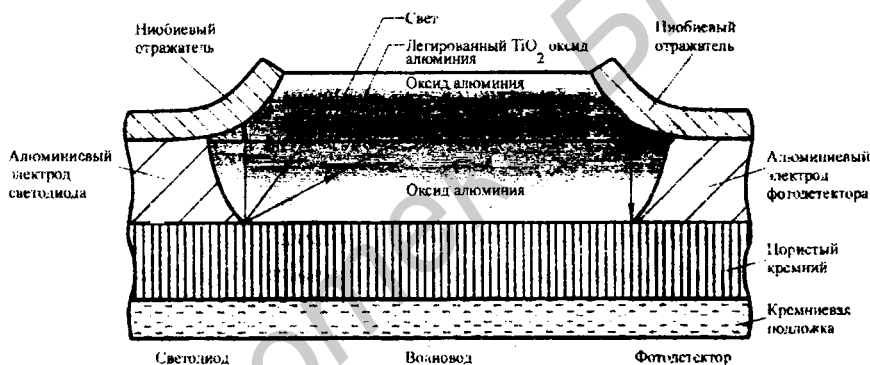


Рисунок. Поперечное сечение интегрированной на кремнии оптоэлектронной ячейки и схема распространения света по многослойному волноводу из оксида алюминия.

Одной из особенностей представленной на рисунке конструкции является многослойная структура волновода на базе оксида алюминия. Эллипсометрические измерения показали, что показатель преломления однородных слоев оксида алюминия без примесей составлял 1.62. Показатель преломления анодного оксида алюминия, легированного  $TiO_2$ , составлял 1.67. Вследствие неоднородного легирования экспериментальная структура волновода имеет скрытый слой с более высоким показателем преломления, чем верхний и нижний слои оксида алюминия. Он действует как встроенный волновод, фокусирующий свет и, таким образом, минимизирующий интегральные оптические потери в структуре.

В выводах по главе отмечено, что результаты проведенных исследований по разработке конструкций и технологии изготовления оптоэлектронных элементов на основе ансамблей нанокристаллических частиц кремния используются в учебном процессе на кафедре микроэлектроники БГУИР и в НИР, выполняемой НИКТП "Белмикросистемы" по заказу Европейской Комиссии в рамках программы "ИНКО-КОПЕРНИКУС" (договор № 977037), что подтверждено соответствующими актами внедрения и использования.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана простая и дешевая технология получения светоизлучающих композиций на основе механически отделенного пористого нанокристаллического кремния и органического полимера диметилполисилоксана СКТН-2Ф6. Спектр излучения полученной композиции в сравнении со спектром люминесценции исходного пористого кремния имеет большую интенсивность, что связано с увеличением общей площади излучающей поверхности и сдвигнут в более высокоэнергетическую область излучений вследствие изменения электронных состояний из-за химического взаимодействия нанокристаллитов с молекулами полимера. На основе данной композиции методом трафаретной печати на полиэтиленовых подложках изготовлены пленочные светопроводящие элементы [1, 2, 12, 13].

2. Впервые обнаружена при комнатной температуре и исследована интенсивная фотолюминесценция эрбия в пористом нанокристаллическом кремнии, диффузионно легированном из поверхностной оксидной пленки, сформированной по золь-гель технологии. Необходимым условием ее появления является присутствие в пленке Er-O комплексов и отсутствие OH- групп, способствующих гашению люминесценции эрбиевых ионов. Эти условия оптимально регулируются термообработкой при 950°C [3, 5].

3. Использование в качестве матрицы пористого нанокристаллического кремния, имеющего собственную полосу излучения с максимумом около 800 нм, обеспечивает повышение в 5 и более раз интенсивности люминесценции введенного в него эрбия за счет дополнительной оптической накачки излучением пористого кремния. Установлено влияние материала подложки, толщины пористого слоя и температуры отжига на интенсивность фотолюминесценции эрбия в пористой матрице. Показано, что легированные эрбием слои пористого нанокристаллического кремния перспективны для создания оптических трансформаторов из видимой области спектра в область 1,54 мкм [4-6, 14, 15].

4. Разработана модель и компьютерная программа моделирования люминесценции наноразмерных полупроводниковых частиц. Показано, что для адекватного моделирования люминесценции таких структур достаточно учета количественного соотношения кластеров и шнуров в ансамбле, а также распределения составляющих его наночастиц по размерам [7].

5. На основе нанокристаллического кремния разработаны пассивные и активные интегральные оптические элементы. Разработана конструкция, изготовлены и исследованы опытные образцы интегрированной на кремнии оптоэлектронной ячейки. Показано, что многослойные волноводные структуры на основе анодного оксида алюминия обладают высокой эффективностью для оптического соединения активных структур на пористом нанокристаллическом кремнии. Разработаны перспективные для использования в оптоэлектронной ячейке пленки легированного эрбием анодного оксида алюминия с внедренными нанокристаллическими частицами кремния [8-11].



## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

## Статьи и материалы конференций

1. Электролюминесценция пористого кремния и излучающие структуры на его основе / В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко, А.М. Дорофеев, А.А. Лешок, Г.Н. Троянова // Зарубежная электронная техника. - 1994. - № 1-3. - С. 41-66.
2. Фотолуминесцентные свойства полимерных композиций с нанокристаллическим кремнием / А.А. Лешок, И.Н. Германенко, С.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко // Журнал прикладной спектроскопии. - 1994. - Т. 61, № 3-4. - С. 237-240.
3. Erbium luminescence in porous silicon doped from spin-on films. A.M. Dorofeev, N.V. Gaponenko, V.P. Bondarenko, E.E. Bachilo, N.M. Kazuchits, A.A. Leshok, G.N. Troyanova, N.N. Vorozov, V.E. Borisenko, H. Gnaser, W. Bock, P. Becker and H. Oechsner // J. Appl. Phys. - 1995. - Vol. 77, № 6. - P. 2679-2683.
4. Strong 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of porous silicon electrochemically doped with erbium. N.M. Kazuchits, L.N. Dolgyi, V.P. Bondarenko, A.A. Leshok, A.M. Dorofeev, and V.E. Borisenko // Physics, Chemistry, and Application of Nanostructures ed. by V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin - Singapore: World Scientific, 1995. - P.83-86.
5. Strong 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence from erbium doped porous silicon. A. Dorofeev, E. Bachilo, V. Bondarenko, N. Gaponenko, N. Kazuchits, A. Leshok, G. Troyanova, N. Vorosov, V. Borisenko, H. Gnaser, W. Bock, P. Becker, and H. Oechsner // Thin Solid Films. -1996. - Vol. 276, № 1. - P. 171-174.
6. Porous silicon as low-dimensional host material for erbium-doped structures. V. Bondarenko, L. Dolgyi, A. Dorofeev, N. Kazuchits, A. Leshok, G. Troyanova, N. Vorosov, G. Maiello, L. Mazini, S. La Monica, and A. Ferrari // Thin Solid Films. - 1997. - Vol. 297, № 1-2. - P. 48-52.
7. Лешок А.А. Перспективы использования ансамблей кремниевых нанокристаллов для создания оптоэлектронных приборов // Известия Белорусской Инженерной Академии. - 1997. - № 3. - С. 39-41.
8. On the route towards Si-based optical interconnects. S.K. Lazarouk, A.A. Leshok, V.E. Borisenko, C. Mazzoleni, and L. Pavesi // Abstract Book: European workshop "Materials for Advanced Metallization". - Oostende, 1999. - P. 86-87.
9. Porous alumina as low- $\epsilon$  insulator for planar submicron metallization. S. Lazarouk, S. Katsouba, A. Leshok, A. Demianovich, V. Stanovski, V. Vysotzki // Abstract

Book: European workshop "Materials for Advanced Metallization". - Oostende, 1999. - P. 131-132.

10. Integration of porous silicon light emitting diode and photodetector with a waveguide based on multilayer alumina structure. S.K. Lazarouk, P.V. Jaguiro, A.A. Leshok, V.E. Borisenko // Proc. 6-th Int. Conf. "Mixed Design of Integrated Circuits and Systems". - Krakow, 1999. - P. 275-277.
11. Porous silicon light emitting diode and photodetector integrated with a multilayer alumina waveguide. S.K. Lazarouk, P.V. Jaguiro, A.A. Leshok, V.E. Borisenko // Physics, Chemistry, and Application of Nanostructures ed. by V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin - Singapore: World Scientific, 1999. - P. 370-374.

#### Тезисы докладов

12. Лешок А.А., Борисенко В.Е. Фотолюминесцентные свойства полимерных композиционных слоев с нанокристаллическим кремнием // Научная конференция, посвященная 30-летию деятельности коллектива БГУИР: Тез. докл. конф. - Минск, 1994. - С. 203-204.
13. Лешок А.А., Борисенко В.Е. Полимерные композиции с нанокристаллическим кремнием и их фотолюминесцентные свойства // Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники: Тез. докл. конф. - Таганрог, 1994. - С. 37.
14. Интенсивная 1,54 мкм люминесценция пористого кремния, легированного эрбием / Е.Э. Бачило, В.Л. Бондаренко, В.Е. Борисенко, А.М. Дорофеев, Н.М. Казючич, А.А. Лешок, Г.Н. Троянова // Современные проблемы радиотехники, электроники и связи: Тез. докл. конф. - Минск, 1995. - С. 126.
15. Porous silicon as low-dimensional host material for erbium doped structures. V.P. Bondarenko, L.N. Dolgyi, A.M. Dorofeev, N.M. Kazuchits, A.A. Leshok, G.N. Troyanova, N.N. Vorosov, G. Maiello, L. Mazini, S. La Monica, and A. Ferrari // Abstracts book: E-MRS. - Strasbourg, 1996. - L-III/P20.

## РЭЗЮМЕ

Ляшок Андрэй Аляксандравіч, Фарміраванне і люмінесцэнтныя ўласцівасці ансамбляў нанакрышталічных часціц крэмнія.

Ключавыя словы: ансамбль наначасціц, кластэр, пнур, эрбій, люмінесцэнтныя, праграмны комплекс, оптаэлектронны элемент.

Распрацавана простая і недарагая тэхналогія атрымання светлавыпраменьваючай кампазіцыі на падставе механічна адзеленага порыстага нанакрышталічнага крэмнію і арганічнага палімеру дыметылалісілаксану СКТН-2Ф6, даследаваны люмінесцэнтныя ўласцівасці гэтай кампазіцыі. На яе падставе метадам трафарэтнага друку на поліэтыленавых падложках выпрацаваны плёначныя светлаправодныя элементы.

Праведзена даследаванне люмінесцэнцыі эрбію пры пакаёвай тэмпературы, уведзенага ў порысты крэмніі электрахімічна або з паверхнаснай плёнкі, атрыманай па золь-гель тэхналогіі, з наступнай тэрмаапрацоўкай, на даўжыні хвалі 1,54 мкм пры комнатнай тэмпературы. На падставе праведзеных даследаванняў прапанаваны механізм узбуджанай святлом 1,54 мкм люмінесцэнцыі порыстага крэмнію, лягіраванага эрбіем, улічваючы як звычайны канал узбуджэння знешнім святлом, так і дадатковы канал узбуджэння, звязаны з матэрыялам матрыцы. Даследавана залежнасць інтэнсіўнасці фоталумінесцэнцыі эрбію ад матэрыяла падложкі, таўшчыні порыстага слою і тэмпературы абпальвання. Устаноўлены магчымасці атрымання агтычных трансфарматараў з бачнай вобласці спектру ў вобласць 1,54 мкм з ужываннем легіраваных эрбіем слаёў порыстага нанакрышталічнага крэмнію.

Распрацавана мадэль і камп'ютэрная праграма мадэліравання люмінесцэнтны і нанаразмерных паўправодніковых часціц. Прадэманстравана, што дзеля адэкватнага мадэліравання люмінесцэнцыі такіх структур дастаткова ўліку колькасных суадносін кластэраў і пнураў у ансамблі, а таксама размеркавання складаючых яго наначасціц па памерах.

На падставе нанакрышталічнага крэмнію распрацаваны пасіўныя і актыўныя інтэгральныя агтычныя элементы. Распрацавана канструкцыя і атрыманы вопытныя ўзоры інтэграванай на крэмніі оптаэлектроннай ячэйкі. Прадэманстравана, што шматслойныя хвалеправодзячыя структуры на падставе аноднага вокіслу алюмінію валодаюць высокай эфектыўнасцю дзеля агтычнага злучэння актыўных структур на порыстым нанакрышталічным крэмніі.

## РЕЗЮМЕ

Лешок Андрей Александрович, Формирование и люминесцентные свойства ансамблей нанокристаллических частиц кремния

**Ключевые слова:** ансамбль наночастиц, кластер, шнур, эрбий, люминесцентные свойства, программный комплекс, оптоэлектронные элементы.

Разработана простая и дешевая технология получения светоизлучающей композиции на основе механически отделенного пористого нанокристаллического кремния и органического полимера диметилполисилоксана СКТН-2Ф6, исследованы люминесцентные свойства данной композиции. На ее основе методом графаретной печати на полиэтиленовых подложках изготовлены пленочные светопроводящие элементы.

Проведено исследование фотолюминесценция эрбия при комнатной температуре, введенного в пористый кремний электрохимически либо из поверхностной оксидной пленки, сформированной по золь-гель технологии, с последующей термообработкой. На основании проведенных исследований предложен механизм возбужденной светом 1,54 мкм люминесценции пористого кремния, легированного эрбием, учитывающий как прямой канал возбуждения внешним источником, так и дополнительный канал возбуждения, связанный с переизлучением в материале матрицы. Определена зависимость интенсивности фотолюминесценции эрбия от материала подложки, толщины пористого слоя и температуры отжига. Показаны возможности создания оптических трансформаторов из видимой области спектра в область 1,54 мкм с применением легированных эрбием слоев пористого нанокристаллического кремния.

Разработана модель и компьютерная программа моделирования люминесценции наноразмерных полупроводниковых частиц. Показано, что для адекватного моделирования люминесценции таких структур достаточно учета количественного соотношения кластеров и шнуров в ансамбле, а также распределения составляющих его наночастиц по размерам.

На основе нанокристаллического кремния разработаны пассивные и активные интегральные оптические элементы. Разработана конструкция и изготовлены опытные образцы интегрированной на кремнии оптоэлектронной ячейки. Показано, что многослойные волноводные структуры на основе анодного оксида алюминия обладают высокой эффективностью для оптического соединения активных структур на пористом нанокристаллическом кремнии.

## SUMMARY

Leshok Andrei Aleksandrovich, Formation and luminescent properties of nanocrystalline silicon ensembles.

Key words: nanoparticles ensemble, cluster, wire, erbium, luminescent properties, computer code, optoelectronics units.

A simple and cheap technology of light emitting composition based on free-standing powder-like porous nanocrystalline silicon and organic polymer has been developed and luminescent properties of such compositions have been investigated.

Photoluminescence of erbium introduced in porous silicon electrochemically or from sol-gel derived film followed by high temperature annealing has been first observed at room temperature and extensively studied. A mechanism of photoluminescence at  $1,54 \mu\text{m}$  has been proposed. It includes both direct excitation and additional light reemission in the host material. Erbium luminescence intensity has been studied with respect to host material, porous layer width and annealing temperature. Possibilities of optical transformers from visible to  $1.54 \mu\text{m}$  range have been demonstrated.

A model and computer code for simulation of luminescent properties of nanosize semiconductor ensembles have been developed. For adequate simulation of such structures it is enough to take into account quantitative ratio of clusters and wires in the ensemble along with their size distributions.

Passive and active integrated optical units have been developed on the basis of nanocrystalline silicon. Silicon integrated optoelectronic units with porous silicon light emitters and porous silicon photo detectors connected by alumina waveguide have been fabricated and electrically and optically characterized. It is shown that anodic alumina multilayer waveguides have high efficiency for optical interconnects between active structures made of porous nanocrystalline silicon.

ЛЕШОК АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
АНСАМБЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ  
КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника, микроэлектроника и  
нанoeлектроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

---

Подписано в печать	21.03.2000.	Формат 60x84 1/16
Бумага писчая.	Печать ризографическая	Усл.печ.л. 2,39.
Уч.-изд. л. I, C.	Тираж 90 экз.	Заказ 133.

---

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Отпечатано в БГУИР. Лицензия ЛП № 156  
220027, Минск, ул. П.Бровки, 6