



Структура, состав и люминесцентные свойства окисленного пористого кремния, легированного эрбием*

Д. Н. Артемьев¹, Н. В. Латухина¹, А. А. Мельников¹,
Д. А. Нестеров¹, М. В. Степихова², Э. Х. Хамзин¹

¹ Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева Самара, Россия

² Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Работа посвящена исследованию люминесцентных свойств пористого кремния, легированного эрбием. Разработка полупроводниковых материалов, активированных лантаноидами, является актуальной задачей современной физики и технологии оптоэлектронных приборов. Объект исследований – окисленный пористый кремний, легированный ионами эрбия. Проведен структурно-морфологический анализ и исследованы люминесцентные свойства образцов люминесцентных структур на основе пористого кремния, легированного эрбием. В исследованиях применялись методы растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и микро-фотолюминесцентной спектроскопии. Проведенный анализ выборки образцов показал корреляцию между технологическими параметрами изготовленных люминесцентных структур и эффективностью их фотолюминесценции. Результаты проведенных исследований могут быть положены в основу методики изготовления кремниевых люминесцентных структур для оптоэлектроники.

* Статья рекомендована к публикации экспертным советом XXI Всероссийского молодежного конкурса-конференции по оптике, лазерной физике и физике плазмы по результатам доклада авторов (Самара)

Structure, Composition and Luminescent Properties of the Oxidized Porous Silicon Doped with Erbium

D. N. Artemiev¹, N. V. Latukhina¹, A. A. Melnikov¹,
D. A. Nesterov¹, M. V. Stepikhova², E. Kh. Khamzin¹

¹ Korolev Samara National Research University, Samara, Russia

² Institute of Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

This paper is devoted to the study of luminescent properties of porous silicon doped with erbium. The development of semiconductor materials activated by the lanthanides is a vital task of contemporary physics and technology of optoelectronic devices. The object of research is oxidized porous silicon doped with the erbium ions. The structural and morphological analysis and study of the luminescent properties of luminescent structure samples based on the porous silicon doped with erbium have been performed. The studies have been carried out by the methods of scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and micro-photoluminescence spectroscopy. The analysis of samples has demonstrated a correlation between the process parameters of the produced luminescent structures and efficiency of their photoluminescence. The results of studies can be used as a basis for the production method of silicon luminescent structures for optoelectronics.

Key words: porous silicon, rare earth elements, erbium, scanning electron microscopy, micro-photoluminescence, Raman spectroscopy.

Article received: 07.06.2024

Article accepted: 29.10.2024

* The article is recommended for publication by the Expert Council of the XXI All-Russian Youth Competition-Conference on Optics, Laser Physics and Plasma Physics based on the results of the authors' report (Samara)



Ключевые слова: пористый кремний, редкоземельные элементы, эрбий, растровая электронная микроскопия, микро-фотолюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Статья получена: 07.06.2024
Статья принята: 29.10.2024

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК), легированный эрбием, привлекает внимание как материал, на основе которого может быть получен эффективный ИК-светодиод на кремниевой подложке, работающий при комнатной температуре. Создание такого прибора позволит перейти к полностью кремниевой оптоэлектронике, что значительно увеличит производительность всех систем обработки информации, их быстродействие, помехозащищенность и другие параметры. ПК, как система нанокристаллов, обеспечивает эффективный механизм передачи энергии накачки люминесцентным центрам, связанным с ионами эрбия [1, 2]. Системы нанокристаллического кремния с эрбием вызывают особый интерес, так как ион Er^{3+} дает узкий температурно-независимый спектральный отклик на длине волны 1,55 мкм, что соответствует окну прозрачности кварцевых световодов [3, 4]. Кроме того, в системах с ионами эрбия наблюдается явление ап-конверсии, позволяющее преобразовать излучение ближнего ИК диапазона в видимое, что может быть использовано для создания ап-конверсионных покрытий эффективных кремниевых солнечных элементов [5–7]. В работе [8] показано, что при интенсивной оптической накачке кремниевых нанокристаллов может реализоваться инверсная населенность состояний ионов Er^{3+} , и, таким образом, создается необходимое условие для оптического усиления в данных структурах. В связи с этим большой интерес представляют исследования люминесцентных систем ПК с эрбием. Показано, что эффективность люминесценции в ПК может быть изменена введением определенных примесей [9–11] или проведением специальной обработки материала для предотвращения кластеризации эрбия [12, 13]. Исследования методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили также установить явную зависимость люминесцентных свойств пористого кремния от размера нанокристаллов ПК [14]. Это свидетельствует о решающей роли в формировании сигнала люминесценции структуры и состава бли-

INTRODUCTION

Porous silicon (PS) doped with erbium attracts attention as a material on the basis of which an efficient IR LED on a silicon substrate operating at the room temperature can be obtained. The development of such a device will allow a transition to the completely silicon optoelectronics that will significantly increase the capacity of all data processing systems, their speed, interference immunity and other parameters. PS, as a system of nanocrystals, provides an efficient mechanism to transfer the pumping energy to the luminescent centers connected with the erbium ions [1, 2]. The nanocrystalline silicon systems with erbium are of particular interest since the Er^{3+} ion provides a narrow temperature-independent spectral response at a wavelength of 1.55 μm that corresponds to the spectral window of quartz light guides [3, 4]. In addition, in the systems with erbium ions, the up-conversion phenomenon is observed that allows converting the near-IR radiation into the visible light. It can be used to develop the up-conversion coatings for efficient silicon solar cells [5–7]. In [8], it has been shown that the intense optical pumping of silicon nanocrystals can lead to the inverse population of Er^{3+} ion states, resulting in the necessary condition for optical amplification in these structures. In this regard, the studies of PS luminescent systems with erbium are of great interest. It has been shown that the luminescence efficiency in PS can be changed by introduction of certain impurities [9–11] or by special material treatment to prevent erbium clustering [12, 13]. The studies with the scanning electron microscopy and Raman spectroscopy methods have also made it possible to determine a clear dependence of the luminescent properties of porous silicon on the dimensions of PS nanocrystals [14]. This indicates the crucial role of the structure and composition of the erbium ion immediate environment in the luminescence signal generation. Thus, the review of conducted studies demonstrates the importance of structural and morphological analysis of luminescent systems with porous silicon and identification of the most important parameters efficient for the luminescence excitation mechanisms. In this paper, the erbium distribution in the porous silicon samples with a textured surface that is conventionally used in the silicon solar cells to reduce the reflection coefficient, has been studied.

MATERIALS AND METHODS

The PS samples have been prepared using the original technology described in the paper [15]. The porous layer was generated locally on the monocrystalline silicon substrates with a polished and textured surface by electrochemical etching in an aqueous-alcoholic

жайшего окружения иона эрбия. Таким образом, обзор проведенных исследований свидетельствует о важности структурно-морфологического анализа люминесцентных систем с пористым кремнием и выявления наиболее важных параметров, эффективных для механизмов возбуждения люминесценции. В данной работе исследовалось распределение эрбия в образцах пористого кремния с текстурированной поверхностью, которая традиционно используется в кремниевых солнечных элементах для снижения коэффициента отражения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы ПК создавались по оригинальной технологии, описанной в [15]. Пористый слой формировался локально на подложках моно-кристаллического кремния с полированной и текстурированной поверхностью путем электрохимического травления в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты в режиме постоянной плотности тока.

Легирующая примесь эрбия вводилась путем пропитки пористого слоя водным раствором $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с последующим отжигом в воздушной среде при 950 °C. Параметры исходной пористой матрицы определялись гравиметрически с использованием результатов убыли веса после травления и вычислением объема пористого слоя. Толщина пористого слоя образцов была определена по микрофотографиям поперечного скола образца, т. к. оптический контраст области моно-кристаллической подложки и пористого слоя существенно различается (рис. 1а).

Пористость рассчитывалась по формуле:

$$P = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор.слоя}}} = \frac{\Delta m}{\rho \times S \times d}, \quad (1)$$

где P – пористость, Δm – изменение массы образца, S – площадь пористого слоя, d – толщина пористого слоя, $V_{\text{пор}}$ – объем пор, $V_{\text{пор.слоя}}$ – объем пористого слоя, ρ – плотность кремния ($\rho=2,33 \text{ г}/\text{см}^3$). Для исследуемых образцов пористость составила от 0,61% до 3,65%. Такие невысокие значения пористости объясняются локальным процессом порообразования.

Исследование микроструктуры и морфологии поверхности образцов проводилось с помощью электронного микроскопа TESCAN VEGA с 100 000-кратным увеличением с целью контроля состава осажденного легирующего слоя и проведения энергодисперсионного анализа (Oxford INCAx-act) поверхности образов пористого кремния с легируемой эрбиевой примесью.

solution of hydrofluoric acid in the constant current density mode.

The erbium dopant was introduced by impregnating the porous layer with an aqueous solution of $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, followed by annealing in air at the temperature of 950 °C. The initial porous matrix parameters were determined gravimetrically by using the weight loss results after etching and calculating the porous layer volume. The thickness of the sample porous layer was established on the basis of photomicrographs of a sample cross-section, since the optical contrast of the single-crystal substrate region and the porous layer differs significantly (Fig. 1a).

The porosity was calculated by the following formula:

$$P = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор.слоя}}} = \frac{\Delta m}{\rho \times S \times d}, \quad (1)$$

where P is the porosity, Δm is a change in the sample mass, S is the porous layer area, d is the thickness of the porous layer, $V_{\text{пор}}$ is the pore volume, $V_{\text{пор.слоя}}$ is the volume of the porous layer, ρ is the silicone density ($\rho=2,33 \text{ г}/\text{см}^3$). For the samples under study, the porosity ranged from 0,61% to 3,65%. Such low porosity values are explained by the local pore generation process.

The study of the sample microstructure and surface morphology was performed using a TESCAN VEGA electron microscope with a 100,000-fold magnification in order to control composition of the deposited dopant and to conduct energy-dispersive analysis (Oxford INCAx-act) of the surface of porous silicon samples with the doped erbium impurity.

The Raman spectroscopy of the samples was performed both on the PS surface and on a cross-section of the porous layer at the room temperature. When measuring the Raman spectra, a FOTON-BIO microscope with the laser excitation wavelengths of 532 nm and 785 nm and a 20- and 50-fold magnification was applied. The laser exposure time varied depending on the signal intensity from 100 ms to 3000 ms for the samples with various luminescent backgrounds. The spectra were recorded based on the average signal intensity for 3–5 measurements per sample.

The micro-photoluminescence spectra were measured at the room temperature using a BOMEM DA3.36 Fourier spectrometer with a resolution of 1 and 4 cm^{-1} ($0,24 \text{ nm}$ and $0,94 \text{ nm}$, respectively). The photoluminescence signal was detected by a cooled germanium detector. An Nd:YAG laser was applied for excitation with the excitation wavelength of 532 nm. In all cases, the laser excitation intensity was 10 mW, the laser beam diameter was equal to $\approx 10 \mu\text{m}$. The measurements were



Спектроскопия комбинационного рассеяния света образцов проводилась как по поверхности ПК, так и на поперечном сколе пористого слоя при комнатной температуре. При измерении спектров комбинационного рассеяния использовался микроскоп «ФОТОН-БИО» с длинами волн лазерного возбуждения 532 нм и 785 нм с 20-х и 50-х кратным увеличением. Время экспозиции лазера варьировалось в зависимости от интенсивности сигнала от 100 мс до 3000 мс для образцов с разным люминесцентным фоном. Спектры записывались по усредненной интенсивности сигнала для 3–5 измерений на образец.

Измерения спектров микрофотолюминесценции проводились при комнатной температуре на Фурье-спектрометре ВОМЕМ DA3.36 с разрешением 1 и 4 см⁻¹ (0,24 нм и 0,94 нм, соответственно). Сигнал фотолюминесценции детектировался охлаждаемым германием детектором, для возбуждения использовался Nd:YAG лазер, длина волны возбуждения 532 нм. Во всех случаях интенсивность лазерного возбуждения составляла 10 мВт, диаметр лазерного пучка ≈10 мкм. Измерения проводились в области пористого слоя. Поскольку пористые слои не однородны, лазерный луч фокусировался таким образом, чтобы захватить как протравленные отверстия, так и участки между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучение морфологии поверхности образцов показало неоднородное распределение кластеров эрбийового осадка на поверхности текстурированного кремния. На рисунке 1b представлено изображение в растровом электронном микроскопе (РЭМ-изображение) поверхности образца, у которого пористый слой был создан на текстурированной поверхности.

В табл. 1 представлен элементный состав этого образца, сделанный при помощи спектрального анализатора РЭМ. Результаты показывают, что эрбий располагается в пористом слое кластерами, о чем можно судить по спектрам 1, 2 и 3, измеренным в разных точках структуры. Также в ближайшем окружении эрбия присутствует кислород, что

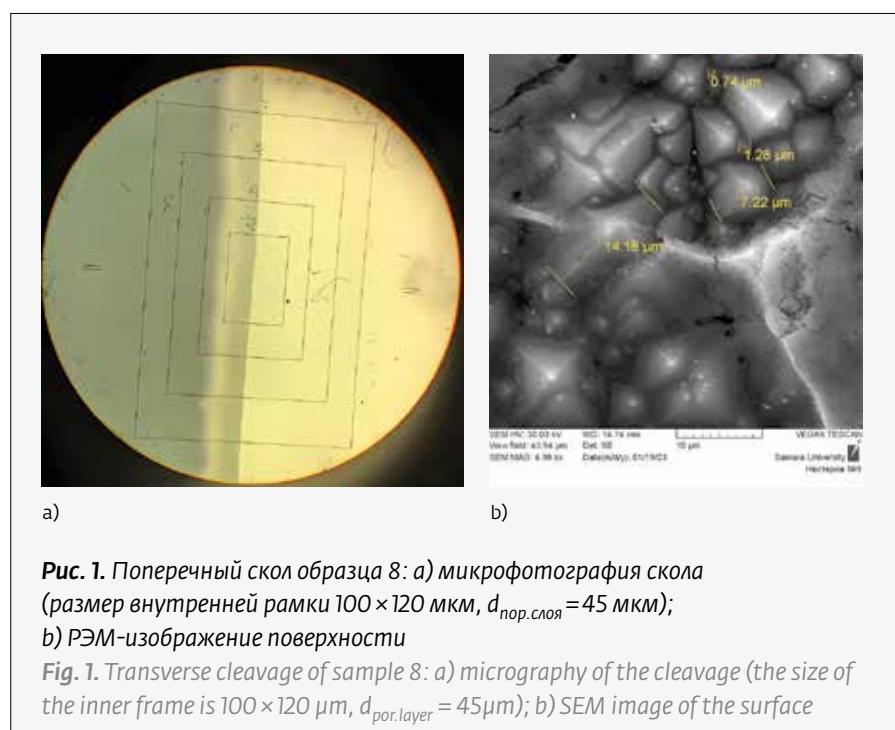


Рис. 1. Поперечный скол образца 8: а) микрофотография скола (размер внутренней рамки 100×120 мкм, $d_{\text{пор.слоя}}=45$ мкм); б) РЭМ-изображение поверхности

Fig. 1. Transverse cleavage of sample 8: a) micrography of the cleavage (the size of the inner frame is 100×120 μm , $d_{\text{por.layer}}=45\mu\text{m}$); b) SEM image of the surface

performed in the porous layer region. Since the porous layers were not uniform, the laser beam was focused in such a way as to capture both the etched holes and the areas between them.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The study of sample surface morphology has showed a non-uniform distribution of erbium deposit clusters on the textured silicon surface. Figure 1b demonstrates a scanning electron microscope (SEM) image of the sample surface in the case of which a porous layer was developed on the textured surface.

Table 1 shows the elemental composition of this sample obtained using a SEM spectral analyzer. The results demonstrate that erbium is located in the porous layer in the clusters that can be determined by the spectra 1, 2 and 3, measured at different points of the structure. Moreover, oxygen is available in the immediate environment of erbium that is a favorable condition for erbium luminescence.

The energy-dispersive analysis of the surface of erbium-doped PS samples has shown various erbium percentages in the samples under study, ranging from 0.88% to 31.6%. For the textured surfaces, there are the areas of heterogeneity, where the deposited layer generates the inclusions of erbium deposits between the tetrahedral pyramids of the silicon surface. It is in these areas that the porous layer is predominantly formed on the textured surface. Therefore, it can be

является благоприятным условием для люминесценции эрбия.

Энергодисперсионный анализ по поверхности образцов ПК, легированного эрбием, показал разную процентную долю эрбия исследуемых образцов, колеблющуюся от 0,88% до 31,6%. Для текстурированных поверхностей встречаются области гетерогенности, где осажденный слой образует вкрапления эрбьевого осадка между четырехгранными пирамидками поверхности кремния. Именно в этих областях на текстурированной поверхности преимущественно образуется пористый слой, так что можно сделать вывод, что преимущественно ионы эрбия содержатся в пористом слое.

Энергодисперсионный анализ по сколу образца подтвердил результат ранее проведенных исследований [3] о том, что эрбий содержится в заметном количестве (до 0,1 ат.%) только в пористом слое, в подложке его присутствие не фиксируется. Это свидетельствует об отсутствии диффузии эрбия в монокристаллический кремний при температуре отжига (950 °C).

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Все анализируемые образцы показали наличие сильного люминесцентного фона как на длине волны 532 нм, так и на длине волны 785 нм лазерного возбуждения стоковой компоненты комбинационного рассеяния света. На длине волны лазерного возбуждения 532 нм были обнаружены спектральные линии оксида эрбия и низкоразмерного кремния (514 см^{-1}) (табл. 2) в исследуемых образцах пористого кремния. Размер кристаллитов пористого кремния, согласно работе [16], колеблется от 2 до 4 нм. Помимо кремниевой связи в спектре обнаружены слабоинтенсивные линии колебаний Si-OH [17]. Наличие пиков оксида эрбия, а также смещения линии кремния в сторону меньших частот в общем спектре образцов, измеренном на поперечном сколе, подтверждает присутствие эрбия в порах пористого кремния (рис. 2а). Для более тонкого анализа спектров был проведен анализ пиков спектра комбинационного рассеяния света, полученного на длине волны лазерного возбуждения 532 нм (рис. 2б). Корректировка базовой линии и деконволюционный анализ позволил точнее определить структуру образцов и выявить присутствие линии безводной соли эрбия с относительно малой концентрацией по

Таблица 1. Элементный состав образца №8

Table 1. Elemental composition of the sample No. 8

Спектр Spectrum	C, %	O, %	Al, %	Si, %	Fe, %	In, %	Sn, %	Er, %	Итог, % Total, %
Спектр 1	20,48	13,46	5,38	60,65	—	—	—	0,02	100,00
Спектр 2	25,36	7,70	10,82	52,40	2,11	0,32	0,40	0,88	100,00
Спектр 3	6,55	15,48	—	69,49	—	—	—	8,48	100,00

Таблица 2. Раман-активные колебания, наблюдаемые в образцах пористого кремния, легированных эрбием

Table 2. Raman-active oscillations observed in erbium-doped por-Si samples

Волновое число пика, см^{-1} Peak wave number, cm^{-1}	Тип колебаний Type of oscillations	Химическая связь Chemical bond
235	—	Si-O
275	Fg	Er-O
317	A ₁ g	Er-O
366	A ₁ g	Er-O
403	—	Er-O
485	Ag	Er-O
514	—	Si-Si
585	Ag	Er-O
635	Ag	Er-O
712	—	Er-N-O
732	—	N-O
749	—	N-O
827	—	N-H
843	—	N-H
878	Ag	N-O
923	—	NH
960	—	NH
1022	A ₂ u	Si-OH
1045	—	Si-OH
1062	—	NO ₃



отношению к оксидным пикам. Ошибка аппроксимации и общего деконволюционного разложения составила 1,2%, в качестве функции, аппроксимирующей пики, выбиралась функция Лоренса:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} = \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (2)$$

где w – значение полуширины на полувысоте пика, y_0 – смещение, равное коррекции по базовой линии, x_c – центр пика, A – площадь пика.

Все пики колебаний связи Er–O могут быть подтверждены данными работы [18], где анализируются спектры комбинационного рассеяния моноклинного оксида эрбия. Спектры В-фазы Er_2O_3 можно разделить на четыре области: (I) между 70 cm^{-1} и 125 cm^{-1} , (II) между 150 cm^{-1} и 220 cm^{-1} , (III) между 240 cm^{-1} и 300 cm^{-1} , где наблюдаются линии $2A_g \approx 1B_g$, характерные для В-фазы; и (IV) между 370 cm^{-1} и 600 cm^{-1} . Сигнал на частоте 1062 cm^{-1} , характерный для группы колебаний аниона NO_3^- , подтверждает наличие в образце малой концентрации безводной соли эрбия. И хотя пик нитрата эрбия в диапазоне колебаний 1039 – 1062 cm^{-1} (группа колебания NO_3^- [18]) слабый по интенсивности, он сопоставлен со слабыми колебаниями пиков оксида эрбия на частотах 403 и 366 cm^{-1} . Колебания молекул азота в связях N–O и свободных радикалов N–H проявляются в спектрах КР даже при наличии большой фоновой люминесценции [19].

СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРО-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции изготовленных образцов с пористым слоем, из них на образцах с номерами от №1 до №6 порообразование проводилось на полированной поверхности, на образце №8 – на текстурированной. Все полученные структуры показывают хорошие люминесцентные свойства при комнатной температуре, не проявляя обычного в таких случаях концентрационного гашения люминесценции. То есть, предлагаемая технология формирует благоприятные условия для люминесценции. Деконволюция спектра выявила явные и скрытые пики в количестве 12 штук с общей ошибкой менее 3,3%.

Спектры микро-фотолюминесценции абсолютно всех образцов показали пики в диапазоне длин волн от $1,46$ до $1,58 \text{ мкм}$, характерные для мультиплетов эрбия ${}^4\text{I}_{13/2}$ и ${}^4\text{I}_{15/2}$, а также слабоинтенсивные пики кремния на длине волны $1,14 \text{ мкм}$.

Образцы имеют сильное отличие не только по интенсивности основных пиков фотолюминесценции эрбия, но также демонстрируют явную

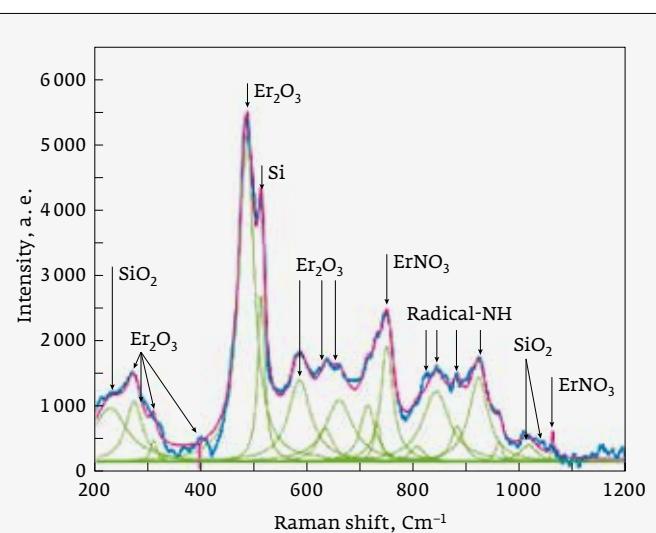


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света образцов ПК, легированных эрбием, с анализом раман-активных мод спектра: синий цвет – исходный спектр, откорректированный по базовой линии, красный – модулированный аппроксимацией, зеленые линии – фоновые моды в разложении исходного спектра функциями Лоренса

Fig. 2. Raman scattering spectra of erbium-doped por-Si samples with analysis of Raman-active spectral modes: blue is the original spectrum corrected along the baseline, red is modulated by approximation, green lines are phonon modes in the decomposition of the original spectrum by Lawrence functions

concluded that the erbium ions are predominantly contained in the porous layer.

The energy-dispersive analysis of the sample cleavage has confirmed the results of previously conducted studies [3] that erbium is contained in a noticeable amount (up to 0.1 atm.%) only in the porous layer, its availability is not recorded in the substrate. This indicates the absence of erbium diffusion into the single-crystal silicon at the annealing temperature (950°C).

RAMAN SPECTROSCOPY

All the analyzed samples have shown the availability of a strong luminescent background both at the wavelength of 532 nm and at the wavelength of 785 nm in the case of laser excitation of the Stokes component of Raman scattering. At the laser excitation wavelength of 532 nm , the spectral lines of erbium oxide and low-dimensional silicon (514 cm^{-1}) (Table 2) were found in the porous silicon samples under study. The crystallite

асимметрию и мультиплетное энергетическое расщепление, наблюдаемые при комнатной температуре. Пористость образца является главным фактором, влияющим на интенсивность люминесценции, но важную роль играет не только пористость слоя, но и внутренняя структура пор. Образцы №5 и №6 имеют близкие значения пористости, но существенно различную картину фотолюминесценции. Образец №5 показал слабую интенсивность сигнала фотолюминесценции, связываемого с кремнием, и достаточно сильный, по отношению к другим образцам, эрбийевый отклик. Образец №6, наоборот, имеет высокий отклик кремния, но слабый пик эрбия. Такое различие может быть связано с разной структурой пор. Самый сильный люминесцентный отклик продемонстрировал образец №8 с пористым слоем на текстурированной поверхности. Такой сильный сигнал фотолюминесценции может быть связан с минимальными потерями излучения при выходе из более упорядоченной текстурированной структуры и наличием дополнительных каналов возбуждения примесных ионов эрбия, опосредованного нанокристаллами кремния. Образец №2 показал слабую эрбьевую люминесценцию, что можно объяснить увеличением прослойки оксида кремния между нанокристаллами кремния и ионами РЗМ [20].

Исследование изменения интенсивности фотолюминесценции по поверхности образцов показало, что она может различаться почти в 3 раза для разных областей поверхности (рис. 4). Для образца №2 пик эрбия максимальен в области 1 с наибольшей пористостью, в области 2, где пористость меньше, пик кремния превышает эрбьевый.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования можно сделать вывод, что структура исходной пористой матрицы оказывает значительное влияние на люминесцентные свойства последующих формируемых структур со слоями окисленного ПК, легированного эрбием. Главным фактором, влияющим на интенсивность люминесценции является пористость образца. Оса-

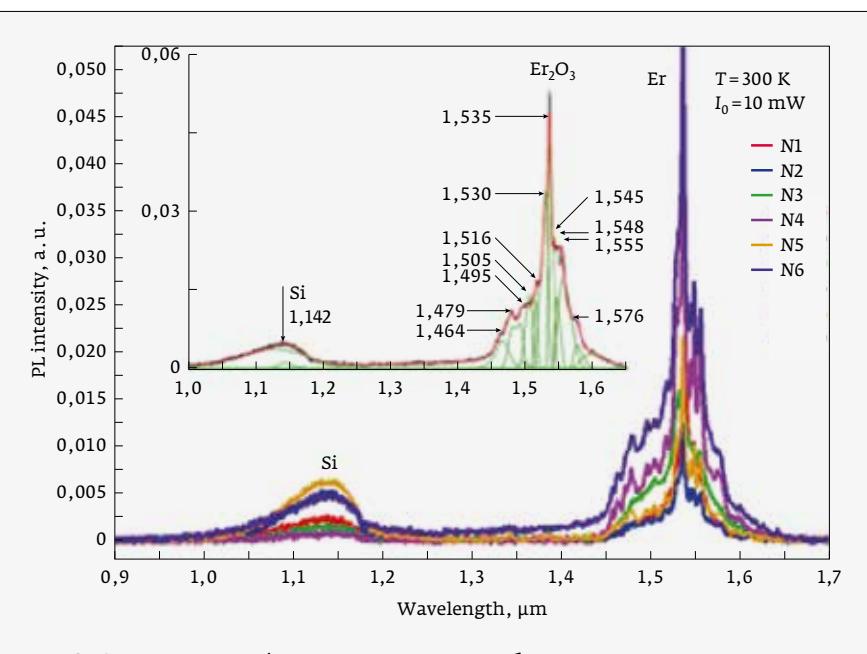


Рис. 3. Спектр микро-фотолюминесценции образцов пористого кремния, легированного эрбием

Fig. 3. Micro-photoluminescence spectra of erbium-doped por-Si samples

size of porous silicon, according to [16], fluctuates from 2 to 4 nm. In addition to the silicon bond, the low-intensity lines of Si-OH vibrations were found within the spectrum [17]. The available erbium oxide peaks, as well as the shift of the silicon line towards the lower frequencies within the overall spectrum of the samples, measured on a cross section cleavage, confirms the presence of erbium in the porous silicon pores (Fig. 2a). For a more detailed spectral analysis, the peaks of the Raman spectrum obtained at a laser excitation wavelength of 532 nm were analyzed (Fig. 2b). The baseline adjustment and deconvolution analysis allowed us to more accurately determine the sample structure and reveal the availability of anhydrous erbium salt line with a relatively low concentration in comparison to the oxide peaks. The approximation error and the overall deconvolution decomposition error were 1.2%, and the Lorentz function was selected as the function approximating the peaks:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} = \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (2)$$

where w is the half-width value at the peak half-height, y_0 is the offset equal to the baseline adjustment, y_c is the peak center, and A is the peak area.

All peaks of the Er-O bond oscillations can be confirmed by the data provided in the paper [18], where the

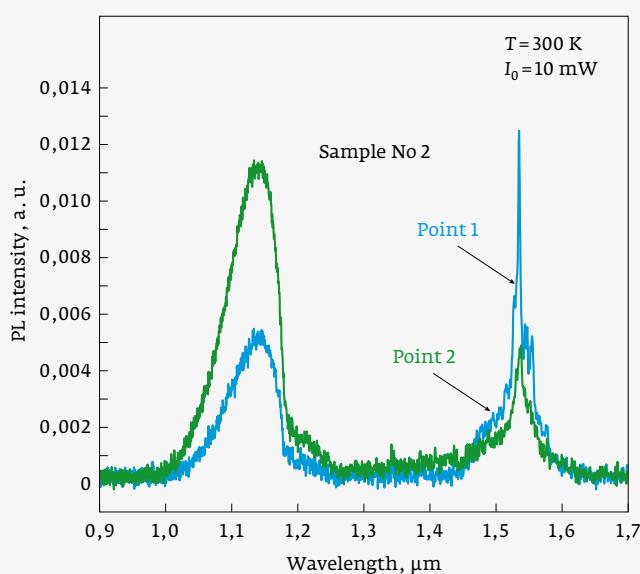


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции образца № 2, измеренный в двух областях поверхности с разной пористостью

Fig. 4. Photoluminescence spectrum of sample No. 2, measured in two surface areas with different porosities

док азотнокислого эрбия концентрируется в большей степени на пористой области, при этом после отжига образуются в основном оксидные соединения эрбия, а присутствие кислорода в ближайшем окружении эрбия создает благоприятные условия для люминесценции.

Важную роль здесь играет геометрия и внутренняя структура пор. Наиболее интенсивный фотolumинесцентный отклик наблюдался в образце с пористым слоем, сформированным на текстурированной поверхности, для которой реализуются условия минимальных потерь излучения при выходе из упорядоченной структуры. Уменьшение интенсивности люминесценции в некоторых образцах с достаточно высокой пористостью может быть связано с увеличением прослойки оксида кремния между нанокристаллами кремния и ионами эрбия, что, как следствие, должно приводить к уменьшению эффективности возбуждения редкоземельных ионов.

Установленные зависимости между люминесцентными свойствами и структурой образцов с окисленным пористым кремнием, допированным эрбием, могут быть использованы для разработки технологии изготовления эффективных

Raman spectra of monoclinic erbium oxide have been analyzed. The spectra of the $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-B}$ -phase can be divided into four regions: (I) between 70 cm^{-1} and 125 cm^{-1} , (II) between 150 cm^{-1} and 220 cm^{-1} , (III) between 240 cm^{-1} and 300 cm^{-1} , where the lines $2A_g \approx 1B_g$ typical for the B-phase, are observed; and (IV) between 370 cm^{-1} and 600 cm^{-1} . The signal at a frequency of 1062 cm^{-1} typical for the oscillation group of the NO_3^- anion, confirms the availability of low concentration of anhydrous erbium salt in the sample. Although the erbium nitrate peak within the oscillation range of $1039\text{--}1062 \text{ cm}^{-1}$ (the NO_3^- oscillation group [18]) has weak intensity, it is comparable with the weak oscillations of the erbium oxide peaks at the frequencies of 403 and 366 cm^{-1} . The oscillations of nitrogen molecules in N-O bonds and N-H free radicals occur within the Raman spectra even in the presence of high background luminescence [19].

MICRO-PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPY

Fig. 3 shows the photoluminescence spectra of the prepared samples with a porous layer. In the case of samples No. 1 – No. 6, the pore formation process was performed on a polished surface, in the case of sample No. 8 – on a textured one. All the obtained structures demonstrate rather good luminescent properties at the room temperature without any common concentration quenching of luminescence in such cases. That is, the proposed technology provides for the favorable conditions for luminescence. The spectrum deconvolution has revealed 12 obvious and hidden peaks with a total error of less than 3.3%.

The micro-photoluminescence spectra of absolutely all samples have showed peaks within the wavelength range from 1.46 to $1.58 \mu\text{m}$ being typical for the erbium multiplets $^4I_{13/2}$ and $^4I_{15/2}$, as well as the low-intensity silicon peaks at a wavelength of $1.14 \mu\text{m}$.

The samples have a strong difference not only in the intensity of the main erbium photoluminescence peaks, but also demonstrate a clear asymmetry and multiplet energy splitting observed at the room temperature. The sample porosity is the main factor influencing the luminescence intensity. However, not only the layer porosity, but also the internal structure of pores plays an important role. The samples No. 5 and No. 6 have the close porosity values, but the significantly different photoluminescence patterns. The sample No. 5 has demonstrated a weak photoluminescence signal intensity associated with silicon and a fairly strong erbium response compared to other samples. On the contrary, the sample No. 6 has a high silicon response but a weak erbium peak. Such a difference may be due to various pore structures. The strongest luminescence response



ИК-светодиодов на кремниевой подложке, работающих при комнатной температуре.

REFERENCES

1. Timoshenko V.Y. et al. Erbium ion luminescence of silicon nanocrystal layers in a silicon dioxide matrix measured under strong optical excitation. *Phys. Solid State.* 2005 (47), pp. 121–124.
2. Hamzin E.H. et al. Poristyj kremnij, dopirovannyj erbium, dlya optoelektricheskikh prilozhenij. *Mezhdunarodnaya konferenciya Fizika A.SPB: tezisy dokladov mezhdunarodnoj konferencii.* 2023; 2023:160–161.
Хамзин Э.Х. и др. Пористый кремний, допированный эрбием, для оптоэлектрических приложений. Международная конференция Физика.СПб: тезисы докладов международной конференции. 2023; 2023:160–161.
3. Latukhina N.V., Lizunkova D.A., Rogozhina G.A., Zhiltsov I.M., Stepykhova M.V., Chepurnov V.I. Multilayer nanostructures based on porous silicon for optoelectronics. *Photonics Russia.* 2018; 5: 508–513.
Латухина Н.В. и др. Многослойные наноструктуры на базе пористого кремния для оптоэлектроники. *Фотоника.* 2018; 5: 508–513.
4. Nabi M. Photoluminescence Emission Control of Porous Silicon. *Soft Nanoscience Letters,* 2019 v.9, pp.35–44.
5. Gaponenko N.V. et al. Izluchatel'nye svojstva ap-konverzionnyh pokrytij, formiruemyh na osnove kserogelej titanata barija, legirovannyh erbium. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2021;55(9):713–718.
Гапоненко Н. В. и др. Излучательные свойства ап-конверционных покрытий, формируемых на основе ксерогелей титаната бария, легированных эрбием. *Физика и техника полупроводников.* 2021;55(9):713–718.
6. Gaofeng Liang et al. Recent progress in the development of upconversion nanomaterials in bioimaging and disease treatment. *J. Nanobiotechnol.* 2020; 18:154 <https://doi.org/10.1186/s12951-020-00713-3>.
7. Reddy K.L. et al. Micro-wave-assisted one-step synthesis of acetate-capped NaYF₄: Yb/Er upconversion nanocrystals and their application in bioimaging. *J. Mater Sci.* 2017;52:5738. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-0809-z>
8. Kenyon A.J. Erbium in silicon. *Semicond. Sci. Technol.* 2005;20: R65–R84. doi:10.1088/0268-1242/20/12/R02
9. Seredin P.V. Photoluminescent properties of porous silicon and methods for their modification. *Young scientist.* 2012; 10 (45): 17–23. URL: <https://moluch.ru/archive/45/5494/>
10. Islam A., Aynul A.T. Erbium Related Photoluminescence of Silicon: Influence of Co-doping with Oxygen and Hydrogenation. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021;1117:012005. DOI:10.1088/1757-899X/1117/1/012005
11. Khawla A. et al. Enhanced photoluminescence property of porous silicon treated with bismuth (III). *Inorganic Chemistry Communications.* 2021;130:108679. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108679
12. Chan K.S., Dwight T.J. E. Photoluminescence, morphological and electrical properties of porous silicon formulated with different HNO₃ concentrations. *Results in Physics.* 2018;10:5–9.
13. Mula G. et al. Doping porous silicon with erbium: pores filling as a method to limit the Er-clustering effects and increasing its light emission. *Sci. Rep.* 2017; 7: 5957. DOI:10.1038/s41598-017-06567-4Corpus ID: 256908711
14. Gongalsky M.B. et al. Enhanced photoluminescence of porous silicon nanoparticles coated by bioreducible polymers. *Nanoscale Res Lett.* 2012;7(1): 446.
15. Sokolov S.A. et al. Photoluminescence of rare earth ions (Er³⁺, Yb³⁺) in a porous silicon matrix. *Thin Sol. Films.* 2014;562:462–466.
16. Doğan İ., Mauritius C.M. Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics.* 2013;114(13):134310.doi: 10.1063/1.4824178
17. Yan D. et al. Assignments of the Raman modes of monoclinic erbium oxide. *Journal of Applied Physics.* 2013;19: 502–507.
18. Katō T., Takenak T. Raman study of rotational motion and vibrational dephasing dynamics of NO₃⁻ in molten nitrates. *Molecular Physics.* 2006;6: 1393–1414.
19. Kolesov B.A. Raman spectra of crystalline secondary amides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2017;179:216–220.
20. Zhigunov D.M. et al. Effect of thermal annealing on structure and photoluminescence properties of silicon-rich silicon oxides. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2009; 41(6):1006–1009.

АВТОРЫ

- Д. Н. Артемьев. ORCID:0000-0002-1942-8205
Н. В. Латухина. ORCID: 0000-0003-2651-0562
А. А. Мельников. ORCID: 0000-0003-2651-0562
М. В. Степихова. ORCID:0000-0001-8269-0348

was demonstrated by the sample No. 8 with a porous layer on a textured surface. Such a strong photoluminescence signal may be due to the minimal radiation leakages when leaving a more ordered textured structure and the availability of additional excitation channels for the erbium impurity ions mediated by the silicon nanocrystals. The sample No. 2 has shown weak erbium luminescence that can be explained by the increase in the silicon oxide layer between the silicon nanocrystals and REM ions [20].

The study of changes in the photoluminescence intensity on the sample surface has shown that it can differ by almost 3 times for various surface regions (Fig.4). For the sample No. 2, the erbium peak is maximum in the area No.1 with the highest porosity. However, in the area No.2, where the porosity is lower, the silicon peak exceeds the erbium one.

CONCLUSION

The study results demonstrate that the structure of initial porous matrix has a significant impact on the luminescent properties of the subsequent structures generated with the oxidized PS layers doped with erbium. The main factor affecting the luminescence intensity is the sample porosity. The erbium nitrate precipitate is concentrated to the greater extent in the porous region, while after annealing mainly the erbium oxide compounds are generated. Moreover, the available oxygen in the immediate environment of erbium develops favorable conditions for luminescence.

The geometrical arrangement and internal structure of the pores play an important role in this case. The most intense photoluminescent response has been observed in the sample with a porous layer generated on a textured surface, for which the conditions of minimal radiation leakages are implemented when abandoning the ordered structure. A decrease in the luminescence intensity in some samples with the sufficiently high porosity may be due to an increase in the silicon oxide layer between the silicon nanocrystals and erbium ions that, as a consequence, should lead to a decrease in the excitation efficiency of the rare-earth metal ions.

The established relations between the luminescent properties and structure of samples with the oxidized porous silicon doped with erbium can be useful for developing the production technology for the highly efficient IR LEDs on a silicon substrate operating at the room temperature.

AUTHORS

- D. N. Artemiev. ORCID: 0000-0002-1942-8205
N. V. Latukhina. ORCID: 0000-0003-2651-0562
A. A. Melnikov. ORCID: 0000-0003-2651-0562
M. V. Stepihova. ORCID: 0000-0001-8269-0348