

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ"**

УДК 621.382.002; 681.382.473

**ВОЛЧЁК СВЕТЛАНА АНАТОЛЬЕВНА**

**КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭРБИЙСОДЕРЖАЩИХ  
РАСТВОРАХ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
ЛЕГИРОВАНИЯ ЭРБИЕМ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ  
И СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Специальность **05.27.01** – твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы  
на квантовых эффектах

Авторефтрат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических  
наук

Минск, 2002

Работа выполнена в Учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники"

Научные руководители:

к. ф.-м.н., доцент Петрович В.А.

(БГУИР, каф. "Микроэлектроника"),

к.т.н., с.н.с. Бондаренко В.П.,

(БГУИР, НИЛ 4.3)

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Боднарь И.В.

(БГУИР, каф. "Химия"),

к.ф.-м.н., доцент Дроздов Н.А.,

(БГУ, каф. "Энергофизика")

Оппонирующая организация:

РУП "Минский научно-исследовательский  
институт радиоматериалов"

Зашита диссертации состоится 14 ноября 2002 года в 14 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при Учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (220013, Минск, ул. П.Бровки, 6; ауд.232, тел.239 89 89).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники".

Автореферат разослан 14 октября 2002 года

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы диссертации**

Основным материалом современной микроэлектроники является кремний. Физико-химические свойства кремния прекрасно изучены, и на его основе выпускается большое количество микроэлектронных приборов. На базе кремния изготавливаются и оптоэлектронные приборы: фотоприемники, волноводы, модуляторы и др. Единственный класс оптоэлектронных приборов, который до настоящего времени не реализован на основе кремния – светоизлучающие приборы. Монокристаллический кремний способен излучать свет. Но так как кремний – полупроводник с непрямозонной структурой, то его излучательная способность очень низка. Это делает его неэффективным для использования в светоизлучающих приборах. Тем не менее, люминесценция в кремнии может быть получена при его легировании редкоземельными элементами.

Легирование кремния лантаноидами представляет серьезную проблему из-за низкого значения их коэффициента диффузии в кремнии. До настоящего времени для внедрения лантаноидов в кремний использовались ионная имплантация, термодиффузия, твердофазная эпитаксия, молекулярно-лучевая эпитаксия. Эти методы основаны на использовании дорогостоящего, энергоемкого, специализированного и вакуумного оборудования, требуют больших временных затрат.

Среди лантаноидов особый интерес вызывает эрбий, поскольку он излучает свет с длиной волны 1,54 мкм. Такое излучение практически не поглощается кремнием, лежит в одном из окон прозрачности земной атмосферы (1,3 – 1,8 мкм) и соответствует минимуму поглощения традиционных оптоволокон. Длина волны излучения лантаноидов вообще, и в частности эрбия, не зависит от матрицы, в которую внедрены их ионы.

Кремний, легированный эрбием (Si:Er), является одним из наиболее перспективных полупроводников, благодаря возможности интеграции классических микроэлектронных и оптических элементов интегральных схем на одном кристалле без использования гибридной технологии.

Процесс легирования кремния лантаноидами можно активировать, если создать в монокристалле кремния развитую сеть пор. Слои пористого кремния (ПК) можно формировать путем анодной электрохимической обработки монокристаллических кремниевых пластин в растворах на основе фтористоводородной кислоты. Изменяя условия анодной обработки, можно получать слои ПК толщиной до 100 мкм с объемной плотностью 0,7-2,1 г/см<sup>3</sup> при диаметре пор от десятков нанометров до 0,1-0,5 мкм.

Изучение свойств ПК привело к открытию новых возможностей использования кремния в различных областях науки и техники. Так, в 1992 году в ПК были обнаружены люминесценция в видимом диапазоне света, низкочастотные токовые осцилляции, нелинейные оптические эффекты и другие, не наблюдавшиеся ранее в монокристаллическом кремнии, эффекты. Эти значительные изменения свойств кремния связаны с нанометровыми размерами частиц, из которых состоит ПК, и

определяются его структурой, которой в свою очередь можно управлять, варьируя параметрами исходного монокристалла, условиями формирования и последующей обработки пористого слоя.

Исследования процессов диффузии золота, меди и мышьяка показали возможность существенно более глубокого проникновения примесей в пористый слой по сравнению с объемным кремнием за счет облегченного движения примесей по развитой внутренней поверхности пор. Очевидно, что существует возможность использовать ПК и для глубокого введения лантаноидов в кремний.

В случае ионной имплантации использование пористого кремния позволило уменьшить энергию имплантируемых ионов эрбия с 1-5 МэВ до 190-250 кэВ; при этом эрбий удалось ввести в приповерхностную область на глубину 0,2 мкм. Однако приповерхностная область после ионной имплантации имеет разупорядоченную структуру, что требует затем длительной высокотемпературной обработки.

В 1994 году впервые была показана возможность введения эрбия в ПК в процессе электрохимической обработки. После катодной обработки в спиртовых растворах соли  $\text{ErCl}_3$ , с последующим отжигом при высоких температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) слой ПК демонстрировали люминесценцию на длине волны 1,54 мкм.

Однако, ни механизм введения эрбия в ПК, ни реакции, протекающие во время этого процесса, ни материал, получающийся в результате электрохимической катодной обработки ПК, оставались невыясненными. Вопросы практического характера также не рассматривались: межоперационное время выдержки образцов, условия хранения готовых структур, условия оптической активации эрбия для получения максимальной интенсивности излучения, специфические условия электрохимического легирования и дальнейшей активации эрбия в ПК при изготовлении волноводных и светоизлучающих структур.

Необходимость исследования процессов, происходящих при катодной электрохимической обработке кремния в растворах солей лантаноидов, также обусловлена еще и тем известным фактом, что получение компактных металлических пленок лантаноидов в растворах их солей невозможно, так как равновесный электродный потенциал соответствующих реакций порядка -2 В и более. При попытках получить этот потенциал в растворах происходит опережающее электрохимическое разрушение растворителей.

Таким образом, проведение таких исследований является актуальной задачей, решение которой позволит использовать легированный лантаноидами кремний для создания эффективных приборов оптоэлектроники на основе кремния.

### **Связь работы с крупными научными программами, темами**

Работа выполнялась в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники в рамках следующих государственных, отраслевых программ и научно-исследовательских работ: 1) НИР ГБЦ № 96-3110, выполнялась в 1996 – 2000 г., № ГР 1996405; 2) НИР ГБЦ № 97-3001, выполнялась в 1997 – 1998 г., № ГР 19972655; 3) НИР ГБЦ № 97-8020, выполнялась в 1997 – 1998 г., № ГР 19972923; 4) НИР ГБЦ № 98-3061, выполнялась 01.01.1998 – 31.12.1998 г., № ГР 19983955, 5) НИР

ГБЦ № 97-3076, выполнялась 01.01.1997 – 31.12.1998 г., № ГР 19972994, 6) НИР  
ГБЦ № 02-3150, выполняется с 01 февраля 2002 г.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является установление механизма и особенностей формирования эрбийсодержащих осадков из растворов солей эрбия на различных подложках: металлических, полупроводниковых, пористых полупроводниковых; изучение состава и физико-химических свойств эрбийсодержащих осадков; определение условий максимальной оптической активации эрбия в ПК; разработка физико-химических основ технологических процессов создания оптоэлектронных приборов: светоизлучающих диодов и волноводов, работающих на длине волны 1,54 мкм.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Выяснить возможность и особенности образования эрбийсодержащего осадка на непористом индеферентном металлическом электроде; изучить природу явлений, сопровождающих этот процесс; выяснить механизм образования эрбийсодержащего осадка на индеферентном электроде.
- Результаты, полученные при решении первой задачи, использовать при изучении процесса формирования эрбийсодержащего осадка на монокристаллическом кремнии различного типа проводимости. Изучить особенности образования эрбийсодержащего осадка на монокристаллическом кремни, а также изучить его состав и свойства.
- Исследовать процесс образования эрбийсодержащего осадка на ПК, сформированном на кремниевых подложках различного типа проводимости.
- Результаты, полученные при решении вышеизложенных задач, использовать для исследований формирования осадков других лантаноидов: иттербия и неодима.
- Исследовать влияние толщины и пористости ПК на кинетику формирования лантаноидосодержащих осадков.
- Определить условия температурной обработки (температурный режим и состав газовой атмосферы) и обеспечить условия наиболее эффективной оптической активации эрбия.
- Разработать практические рекомендации по использованию ПК, легированного эрбием, при создании светоизлучающих диодов работающих на длине волны 1,54 мкм.
- Разработать практические рекомендации по использованию ПК, легированного эрбием, при создании волноводов работающих на длине волны 1,54 мкм.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования является пористый кремний, легированный лантаноидами. Предметом исследования являются закономерности и механизмы, кинетика, физические, электрохимические и химические процессы, протекающие в порах и на поверхности ПК при его катодной обработке в лантаноидосодержащих

растворах; фотолюминесцентные и электролюминесцентные свойства ПК, легированного эрбием, после высокотемпературной обработки.

### **Методология и методы проведенного исследования**

При решении поставленных задач использовали широко известные методики исследования процессов на границах раздела “электрод-раствор”, а также методы исследования элементного состава, фотолюминесцентных и электрофизических свойств материалов.

Контроль элементного и молекулярного состава осуществлялся методами ИК, Оже, ВИМС анализа, методом рентгеновского микроанализа. Изучение морфологии поверхности образцов проводили методом растровой электронной и оптической микроскопии. Для исследования процессов на границе раздела “электрод-раствор” использовалась вольтамперометрия с линейной однократной и циклической разверткой потенциала.

### **Научная новизна и значимость полученных результатов**

1. Изучены особенности процессов, происходящих при электрохимической катодной поляризации металлических, монокристаллических и пористых кремниевых электродов в эрбийсодержащих растворах. Определены кинетики формирования эрбийсодержащих осадков на металлах (платина, медь), монокристаллическом кремнии  $n^+$ - и  $p$ -типа проводимости, и в пористом кремнии. Установлено, что кинетики формирования эрбийсодержащих осадков на этих электродах отличаются, что объясняется различием в процессах электронного обмена на границе раздела “электрод-раствор” и спецификой диффузионных процессов.
2. Выявлен механизм формирования лантаноидосодержащих осадков при электрохимической катодной поляризации металлических и полупроводниковых электродов. Установлено, что формирование осадков происходит в результате химической реакции, стимулированной электрохимическим подщелачиванием при катодного пространства. Процесс формирования осадка не зависит от типа растворителя (вода, спирт), типа электрода (металлический, полупроводниковый) и пористости электрода.
3. Впервые определена кинетика заполнения пор эрбийсодержащим осадком при электрохимической катодной поляризации пористого кремния в эрбийсодержащих растворах. Определены условия катодной поляризации, обеспечивающие получение максимальной концентрации эрбия в пористом кремнии.
4. Предложена модель заполнения наноразмерных пористых структур при электрохимической обработке, демонстрирующая возможность формирования лантаноидосодержащего осадка по всей геометрической поверхности пористой структуры или возможность заполнения объема пор осадком, начиная только со дна пор.
5. Предложен новый состав раствора для получения лантаноидосодержащих осадков на металлических и полупроводниковых электродах. В отличие от ранее известных спиртовых растворов в предложенном растворе в качестве растворителя солей

лантаноидов используется вода, что позволяет реализовать формирование лантаноидосодержащих осадков, свободных от углеродсодержащих компонентов.

6. Впервые предложены энергетические диаграммы, характеризующие работу светоизлучающего диода на основе пористого кремния, легированного эрбием.

### **Практическая значимость полученных результатов**

1. Предложены режимы катодной электрохимической обработки в водных растворах солей эрбия, позволяющие реализовать хорошо контролируемый технологический процесс формирования в пористом кремнии эрбийсодержащих осадков с требуемыми свойствами.
2. На основе предложенной модели процесса заполнения пор пористого кремния лантаноидосодержащим осадком разработана методика оперативного контроля электрохимического легирования пористого кремния лантаноидами.
3. Установлено влияние толщины и пористости пористого кремния и режимов катодной обработки на формирование легированных лантаноидами слоев пористого кремния с заданными параметрами.
4. Найден оптимальный режим термического отжига для эффективной активации фотолюминесценции эрбия в пористом кремнии. Отжиг необходимо проводить в две стадии: 1 стадия – 10-20 мин. при  $T=750^{\circ}\text{C}$  в кислороде, 2 стадия – 5-10 мин. при  $T=1100^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона.
5. Разработаны практические рекомендации по легированию пористого кремния эрбием для создания светоизлучающих диодов и интегральных волноводов. Предложены конструкции и технологические процессы изготовления светоизлучающих диодов и волноводов на основе пористого кремния, легированного эрбием. Изготовлены образцы светоизлучающих диодов и волноводов и исследованы их характеристики.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс БГУИР в курс “Функциональная микроэлектроника”, и используются в Институте Физики твердого тела и полупроводников НАНБ для прецизионного легирования лантаноидами широкого класса полупроводниковых и диэлектрических материалов.

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

1. Механизм образования лантаноидосодержащих осадков при электрохимической катодной обработке электродов в растворах солей лантаноидов не зависит от типа растворителя (вода, спирт), типа электрода (металлический, полупроводниковый), пористости электрода и одинаков для всех лантаноидов. Образование лантаноидосодержащих осадков происходит в результате химической реакции, стимулированной электрохимическим подщелачиванием прикатодного пространства. Лантаноидосодержащие осадки носят гидроокисный характер.
2. Модель заполнения наноразмерных пористых структур при электрохимической обработке: в зависимости от пористости пористого кремния формирование лантаноидосодержащего осадка может происходить по всей геометрической поверхности пористой структуры или заполнение объема пор осадком может происходить начиная только со дна пор.

3. Кинетики осаждения лантаноидосодержащих осадков в пористый кремний, сформированный на подложках  $\text{p}^+$ - и р-типа проводимости, на монокристаллическом кремнии и металлах (платина, медь) отличаются, что обусловлено различием в строении границы раздела “электрод-раствор” и особенностями процесса электронного обмена на этих границах и спецификой диффузионных процессов.
4. Кинетика заполнения пор пористого кремния эрбийсодержащим осадком при электрохимической катодной обработке, а также условия, при которых достигается максимальная концентрация эрбия в слое пористом кремнии.
5. Условия термического отжига пористого кремния, легированного эрбием, для эффективной активации люминесцентных свойств эрбия.
6. Энергетические диаграммы, характеризующие работу светоизлучающего диода на основе пористого кремния, легированного эрбием.
7. Технологический процесс изготовления светоизлучающего диода на основе пористого кремния, легированного эрбием.
8. Технологический процесс изготовления волновода на основе пористого кремния, легированного эрбием.

#### **Личный вклад соискателя**

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в подготовке и проведении экспериментов по электрохимической катодной обработке электродов, отжигов, спектроскопических исследований, в исследовании параметров и характеристик светоизлучающих диодов и волноводов, в анализе полученных экспериментальных результатов, их обобщении и интерпретации.

#### **Апробация результатов диссертации**

Основные результаты работы докладывались на XXXII научно-технической конференции аспирантов и студентов БГУИР (Минск, 1996 г.), International Conferences "Physics, Chemistry and Application of Nanostructures" (Minsk, 1995, 1997, 1999), II и III Международных научно-технических конференциях “Современные средства связи” (Нарочь, 1997 г., 1998 г.), Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов “Техника и технология связи” (Минск, 1999 г.), Международном симпозиуме “Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и дизелектриках” (Санкт-Петербург, 2001 г.), International conference CAS '96 (Sinaia, Romania, 1996), 10<sup>th</sup> Biennial Conference on Insulating Films on Semiconductors "INFOS'97" (Goteborg, Sweeden), Международных конференциях Материаловедческого Общества (MRS Fall Meeting, США, Бостон, 1998, 1999, 2000), Международных конференциях Европейского Материаловедческого Общества (E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция, 2000, 2001), International Conferences “Porous semiconductors: science and technology” (Mallorca, Spain, 1998; Madrid, Spain, 2000), 194<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting (Boston, USA, 1998).

#### **Опубликованность результатов**

По теме диссертации опубликовано 8 статей в научно-технических журналах, 4 статьи в научно-технических сборниках, 4 статьи в сборниках материалов

конференций, 12 тезисов докладов в сборниках тезисов научно-технических конференций. Общее количество опубликованных материалов составляет 88 страниц.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из общей характеристики работы, четырех глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 202 страницы, из которых 111 страницы машинописного текста. Она включает 75 рисунков на 79 страницах, 3 таблицы на 2 страницах, библиографию из 143 наименований на 10 страницах и 2 приложения на 2 страницах.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

*В общей характеристике работы* определено основное направление, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, охарактеризована научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе результатов.

*В первой главе* проведен анализ общезвестных методов легирования кремния лантаноидами, применяемых в микроэлектронике.

Из анализа известных литературных данных проведено сравнение и оценка четырех основных методов легирования – вакуумных методов создания лантаноидосодержащих слоев: ионной имплантации, термодиффузии, твердофазной эпитаксии, молекулярно-лучевой эпитаксии, а также рассмотрен альтернативный невакуумный метод легирования – электрохимический метод.

На примере легирования кремния эрбием рассмотрены условия формирования и свойства материала, образующегося в процессе использования основных методов легирования. Проанализированы также методы активации люминесцентных свойств эрбия в кремнии и их эффективность.

Показано, что электрохимический метод легирования кремния лантаноидами является альтернативным для вакуумных методов. Он является простым, не требует больших энергетических и временных затрат. На примере эрбия продемонстрировано, что данный метод позволяет внедрять лантаноиды в кремний на глубины 5-10 мкм и более и с большой концентрацией ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Отмечено, что для определения механизма легирования и кинетических параметров процесса при изменении условий катодной обработки, обеспечения возможности оперативного управления электрохимическим процессом легирования необходимо проведение дополнительных комплексных исследований.

Для создания оптоэлектронных элементов - светоизлучающих диодов и волноводов на основе кремния, легированного эрбием, требуется проведение комплексных исследований по активации люминесцентных свойств материала, формируемого в процессе электрохимической катодной обработки.

*Во второй главе* рассмотрены методики проведения экспериментальных исследований.

Для создания слоев пористого кремния (ПК) представлено оборудование и условия подготовки и формирования экспериментальных образцов.

Для проведения и изучения катодных процессов в спиртовых и водных растворах лантаноидов рассмотрены конструкции электрохимических ячеек и дополнительного оборудования.

Представлена методика исследований электрохимических процессов на границе раздела “электрод-раствор”, а также методы исследования состава осадка и методы проведения спектральных исследований.

*В третьей главе* исследовались общие электрохимические свойства 0,1 М раствора соли  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в этиловом спирте, а также система “металл-эрбийсодержащий раствор”. Было установлено, что при катодной обработке металлических электродов (платина и медь) в исследуемом растворе происходят реакции окисления-восстановления водорода и электролиз растворителя, а также образуется гелеобразный, эрбийсодержащий осадок. Скорость формирования осадка определяется величиной плотности тока электролиза, пропущенного через катод, при фиксированном количестве электричества. При проведении исследований было установлено, что формирующийся в процессе катодной обработки осадок не является электрохимически активным, т.е. процесс образования и растворения осадка не связан непосредственно с электронным обменом между электродом и раствором.

Исследования поведения монокристаллического и пористого кремния при катодной обработке в рабочем растворе выявили следующее. Как и на металлических электродах, на них реализуются реакции окисления-восстановления водорода, электролиз растворителя и образуется гелеобразный, эрбийсодержащий осадок гидроокисного характера. Было также экспериментально подтверждено, что в целом общие свойства осадка не зависят от материала электрода и его пористости.

На основе данных химического анализа осадка, а также результатов ВИМС, рентгеновского микроанализа и ИК анализа был предложен состав формирующегося осадка:  $\text{Er}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $x+y+z=3$ . Предложен механизм его формирования. Установлено, что механизм образования эрбийсодержащего осадка реализуется одинаково как на металлических электродах, так и на монокристаллическом и пористом кремнии.

На основании анализа проведенных исследований был сделан вывод о том, что формирование осадка не зависит от типа растворителя в рабочем растворе. Предложено заменить спирт в рабочем растворе на воду.

Затем были проведены исследования особенности формирования эрбийсодержащих осадков на монокристаллическом и ПК из 0,1 М водного раствора соли  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что механизм формирования эрбийсодержащих осадков из водных растворов аналогичен механизму формирования эрбийсодержащих осадков из спиртовых растворов.

Этот механизм является следующим. В процессе катодной обработки в рабочем растворе на катоде реализуются реакции восстановления водорода (реакция 1) и электролиза растворителя (реакция 2), что приводит к ионному дисбалансу в

при катодном слое раствора: избытку количества групп OH по отношению к количеству ионов водорода H<sup>+</sup>.



Это и обуславливает хорошо известный эффект - подщелачивание прикатодного пространства. При достижении кислотности раствора в прикатодной области значения pH= 6,24 единицы начинается химическое образование гидроокиси Er(OH)<sub>3</sub> по реакции 3:



При определенной концентрации молекул гидроокиси Er(OH)<sub>3</sub>, происходит ассоциация этих молекул и формирование гелеобразного осадка.

Процесс образования гидроокиси эрбия не связан непосредственно с электронным обменом между катодом и компонентами раствора. Данный эффект захватывает некоторую область прикатодного пространства. По этой причине в составе осадка после сушки образца фиксируются компоненты раствора (группы NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O и др.).

Установлено, что формирование эрбийсодержащего осадка происходит в сложных кинетических условиях: образование осадка при подщелачивании прикатодного пространства, а также его растворение при подкислении раствора, происходящего в прианодной области.

Установлено влияние плотности тока электролиза на состав эрбийсодержащего осадка. При увеличении плотности тока электролиза в составе осадка Er(OH)<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> значение стехиометрического коэффициента "x" увеличивается, а "y" уменьшается, т.е. состав осадка стремиться к гидроокисному Er(OH)<sub>3</sub>.

Результаты проведенных исследований позволили определить критерии управления составом осадка и динамику его формирования, а также было отмечено, что при электрохимической катодной обработке ПК в водном эрбийсодержащем растворе происходит подкисление развитой поверхности ПК.

В результате проведенных исследований было установлено, что распределение лантаноидов по всей толщине пористого слоя можно получать равномерным, что является очень важным для дальнейшего применения этого материала в электронной технике, а также была предложена методика контроля процесса катодного легирования ПК.

Была исследована кинетика заполнения пор ПК лантаноидосодержащим осадком при катодной обработке его в лантаноидосодержащих растворах. В результате была получена зависимость времени катодной обработки ПК от толщины пористого слоя для максимального заполнения пор эрбийсодержащим осадком. Данная зависимость может быть использована в технологических процессах для получения ПК, легированного лантаноидами, без применения сложного контролирующего оборудования.

В данной главе была также предложена и проверена экспериментально модель процесса заполнения пор пористых структур. Модель была апробирована на ПК при катодной обработке в эрбий-, неодим- и иттербийсодержащем водном растворе и оказалась верной. Представленная модель обосновывает возможность двойкого заполнения наноразмерных пористых структур при электрохимической обработке: осаждение по всей геометрической поверхности пористой структуры или заполнение объема пор, начиная только со дна.

Был проведен сравнительный анализ эрбийсодержащих спиртовых и водных растворов. Было определено, что водные растворы обладают несомненными преимуществами по сравнению со спиртовыми растворами, являются более технологичными.

Было установлено, что электрохимический/химический механизм образования осадка при катодной обработке реализуется не только для эрбия, а также и для других лантаноидов. Это было проверено для иттербийсодержащих и неодимсодержащих растворов. На основе полученных результатов был сделан вывод о применимости методики контроля процесса заполнения пор ПК осадком для всех лантаноидов.

Для водных растворов были определены оптимальные режимы формирования эрбийсодержащего осадка в ПК, т.е. условия максимального заполнения пор эрбийсодержащим осадком:

- для ПК, созданного на кремнии  $n^+$ -типа проводимости, плотность катодного тока составляет  $1000\text{--}1500 \mu\text{A}/\text{см}^2$  в гальваниостатическом режиме;
- для ПК, созданного на кремнии  $p$ -типа проводимости, плотность катодного тока составляет  $500\text{--}1000 \mu\text{A}/\text{см}^2$  в гальваниостатическом режиме.

*В четвертой главе* исследованы процессы термической обработки ПК, легированного эрбием из водных и спиртовых эрбийсодержащих растворов.

ФЛ эрбия фиксируется на образцах с ПК, сформированном как на  $n^+$ -, так и на  $p$ -типе кремния. Установлено, что интенсивность ФЛ эрбия больше на образцах с ПК, сформированном на кремнии  $p$ -типа проводимости.

Определены условия высокотемпературного отжига для получения максимальной ФЛ эрбия в ПК: 1 стадия – 10-20 мин. при  $T=750^\circ\text{C}$  в кислороде, 2 стадия – 5-10 мин. при  $T=1100^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

Изучены спектры ФЛ образцов, сформированных в водных и спиртовых растворах; проведено комплексное исследование влияния условий получения ПК и его термообработки на оптические характеристики. Установлено, что при  $T=300\text{ K}$  интенсивность ФЛ эрбия на образцах, формируемых в водных и в спиртовых растворах, и активированных в оптимальных высокотемпературных условиях практически не отличаются друг от друга. При  $T=77\text{ K}$  интенсивность ФЛ образцов, сформированных в водных растворах, почти в 3 раза превышает интенсивность ФЛ образцов, сформированных в спиртовых растворах. Этот факт еще раз подтверждает преимущество предложенных водных эрбийсодержащих растворов по сравнению с ранее известными спиртовыми растворами.

Определено, что увеличение толщины ПК от 1 до 20 мкм приводит к монотонному увеличению интенсивности ФЛ как для образцов ПК:Er на кремни  $p$ -

типа, так и на  $n^+$ -типе проводимости. Это связано с тем, что с увеличением толщины ПК в нем увеличивается и количество оптически активного эрбия.

Установлено, что с ростом длительности процесса катодного легирования интенсивность ФЛ эрбия вначале возрастает, а далее выходит на насыщение. Насыщение интенсивности ФЛ соответствует условию максимального заполнения пор ПК эрбийсодержащим осадком.

На основе анализа всей совокупности исследований было сделано заключение, что материал, полученный в процессе катодной обработки ПК в эрбийсодержащем растворе, может быть использован для изготовления кремниевых светоизлучающих диодов и интегральных оптических волноводов.

Представлен техпроцесс формирования светоизлучающего диода на основе ПК, легированного эрбием, который включает стандартные для кремниевой технологии технологические операции, и дополнительно процесс электрохимической катодной обработки ПК в водных растворах соли эрбия и последующий трехстадийный отжиг.

Изучены ВАХ светоизлучающих диодов при "прямом" и "обратном" включении. На основании поведения ВАХ при изменении температуры был определен механизм токопереноса через структуру светоизлучающего диода - термоэмиссионный. Были определены энергетические барьеры для "прямого" и "обратного" включения светодиода: 0,45 эВ и 0,75 эВ соответственно. По этим данным были построены энергетические диаграммы светоизлучающего диода (рис.1а,б).

Кроме этого, была предложена микроструктура слоя ПК:Ег светоизлучающего диода после термического отжига (рис.2). На основе энергетических диаграмм и микроструктуры оптически активного слоя в светоизлучающем диоде был объяснен механизм и эффективность ЭЛ, а также работа светодиода.

Установлено, что при "обратном" включении минимальная электрическая мощность, при которой можно зафиксировать ЭЛ, равна 25 мВт, а для "прямого" включения - 80 мВт. При "обратном" включении выходной сигнал ЭЛ выше по сравнению с "прямым" включением в 2-3 раза. Причины возникновения данного эффекта объяснены на основе энергетических диаграмм светоизлучающего диода и микроструктуры его оптического слоя.

Представлен техпроцесс формирования волноводов на основе ПК:Ег. Техпроцесс представляет собой последовательность стандартных для кремниевой технологии технологических операций, а также процесс электрохимической катодной обработки ПК в водных растворах соли эрбия и последующий трехстадийный отжиг.

Электрохимическую обработку ПК проводили в специально разработанном режиме, что обеспечивало введение эрбия в волноводную структуру преимущественно в центральную часть канала, в которой и распространяются направленные волноводные моды. Периферийные участки волновода при этом пролегированы эрбием в меньшей степени.

Определен показатель преломления в центральной части волновода в окисленном ПК – ~1,45 единицы, что близко к показателю преломления  $\text{SiO}_2$ . Периферийные участки волновода имеют показатель преломления ~1,42 единицы. Такая структура

способствует уменьшению выхода распространяющегося внутри волновода света в окружающий его кремний.

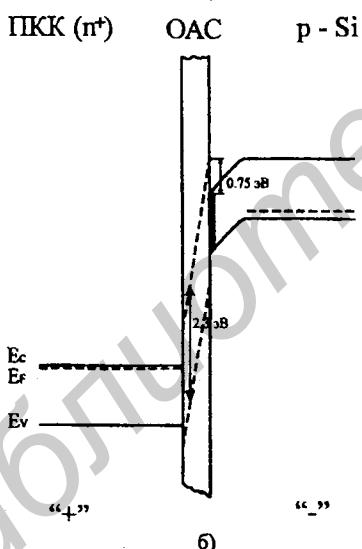
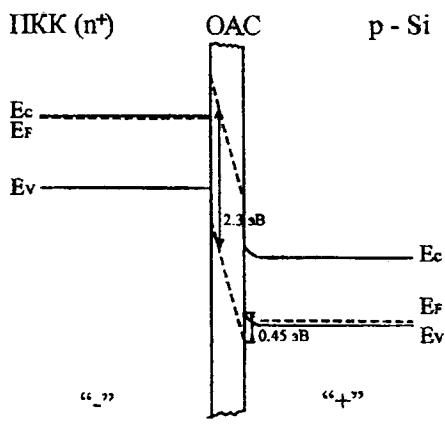
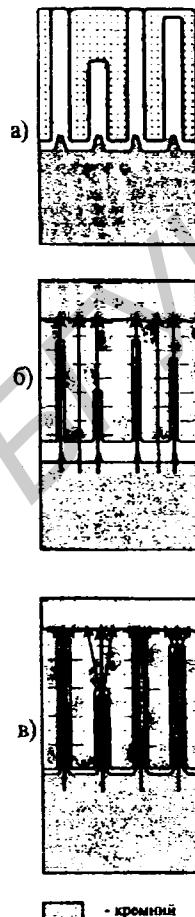


Рис. 1 Энергетические диаграммы светоизлучающего диода:  
а) при "прямом" включении,  
б) при "обратном" включении.



■	- кремний
■	- ПК
■	- $\text{Er}_2\text{O}_3$
■	- $\text{Er}(\text{OH})_3$
■	- $\text{SiO}_2$
■	- ОПЗ

Рис. 2 Модель структуры ПК:Ер для светоизлучающего диода:  
а) ПК, после катодной обработки в эрбийсодержащем растворе,  
б) при "прямом" включении,  
в) при "обратном" включении.

Разработанная технология изготовления волновода позволяет создавать волноводные структуры, которые могут служить основой для интегральных оптических волноводных усилителей света с длиной волны 1,54 мкм

*В приложениях* представлены акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс БГУИР, и акт использования результатов диссертационной работы в Институте Физики твердого тела и полупроводников НАНБ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований установлен механизм формирования лантаноидосодержащих осадков в спиртовых растворах солей лантаноидов, который состоит в следующем. В прикатодной области в лантаноидосодержащих растворах реализуются процессы электронного обмена между катодом и раствором. Эти процессы обуславливают увеличение щелочности раствора в прикатодном пространстве. Тем самым создаются условия для реализации второго процесса – химического: формирования гелеобразных, лантаноидосодержащих осадков. Образующиеся при этом лантаноидосодержащие осадки носят гидроокисный характер [5,6,16].

2. Впервые предложен раствор нового состава – водный раствор – для формирования эрбийсодержащих осадков в отличие от ранее использовавшегося – спиртового. Установлено, что механизм формирования эрбийсодержащих осадков в водных растворах аналогичен механизму формирования эрбийсодержащих осадков в спиртовых растворах. Показано, что по аналогичному механизму формируются осадки в других лантаноидосодержащих растворах: неодим- и иттербийсодержащих растворах.

Установлено, что в целом механизм формирования лантаноидосодержащих осадков остается справедливым для металлических (платина и медь), монокристаллических полупроводниковых (кремний  $p^+$ - и р-типа проводимости) и пористых (ПК, сформированный на кремнии  $p^+$ - и р-типа проводимости) катодов.

Установлены особенности формирования лантаноидосодержащих осадков при использовании этих электродов [7,8,13,19,25-27].

3. Изучены особенности процесса заполнения пор пористых структур лантаноидосодержащим осадком, и разработана методика оперативного контроля процесса электрохимического легирования ПК лантаноидами. Обоснована возможность заполнения наноразмерных пористых структур при электрохимической обработке: формирование лантаноидосодержащего осадка по всей геометрической поверхности пористой структуры или заполнение объема пор осадком, начиная только со дна пор. Процесс заполнения пор пористых структур был изучен на ПК при катодной обработке в эрбий-, неодим- и иттербийсодержащем водном растворе и оказался качественно одинаковым.

Экспериментально определены условия легирования ПК для равномерного распределение лантаноидов по всей толщине пористого слоя, что является очень важным для дальнейшего применения этого материала в электронной технике [7,8,25-27].

Для водных растворов определены оптимальные режимы формирования эрбийсодержащего осадка в ПК, т.е. условия максимального заполнения пор эрбийсодержащим осадком:

- для ПК, созданного на кремнии  $n^-$ -типа проводимости, плотность катодного тока составляет  $1000 - 1500 \text{ мА/см}^2$  в гальваностатическом режиме;
- для ПК, созданного на кремни  $p$ -типа проводимости, плотность катодного тока составляет  $500-1000 \text{ мА/см}^2$  в гальваностатическом режиме.

4. Исследованы процессы термической обработки ПК, легированного эрбием из водных и спиртовых эрбийсодержащих растворов, для формирования оптически активной структуры.

Определены условия высокотемпературного отжига ПК:Ег для получения максимальной ФЛ эрбия в ПК: 1 стадия – 10-20 мин. при  $T=750^\circ\text{C}$  в кислороде, 2 стадия – 5-10 мин. при  $T=1100^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

Установлено, что при  $T=300 \text{ К}$  интенсивность ФЛ эрбия на образцах, формируемых в водных и в спиртовых растворах и активированных в оптимальных высокотемпературных условиях, практически не отличаются друг от друга. При  $T=77 \text{ K}$  интенсивность ФЛ образцов, сформированных в водных растворах, почти в 3 раза превышает интенсивность ФЛ образцов, сформированных в спиртовых растворах.

Определено, что увеличение толщины ПК от 1 до 20 мкм приводит к увеличению интенсивности люминесценции как для образцов ПК:Ег на кремни  $p$ -типа, так и на  $n^+$ -типе проводимости, что объясняется тем, что с увеличением толщины ПК в нем увеличивается и количество оптически активного эрбия.

Установлено, что с ростом длительности процесса катодного легирования интенсивность ФЛ на длине волны 1,54 мкм вначале возрастает, а далее выходит на насыщение. Насыщение интенсивности ФЛ соответствует условию максимального заполнения пор ПК эрбийсодержащим осадком [9-12,17,20-22,26].

5. Предложен технологический процесс формирования светоизлучающих диодов на основе ПК:Ег. Измерены электрические и фотолюминесцентные характеристики полученных светоизлучающих диодов. Электролюминесценция на длине волны 1,54 мкм фиксируется как для "прямого", так и для "обратного" включений светодиода. Впервые обоснованы и предложены энергетические диаграммы, характеризующие работу светоизлучающего диода на основе ПК:Ег [1-4,10,14,15,22].

6. Предложен технологический процесс формирования волноводных структур на основе ПК:Ег. Разработанная технология позволяет создавать волноводные структуры, которые могут служить основой для интегральных оптических волноводных усилителей света с длиной волны 1,54 мкм [9,11,12,17-21,23,24,28].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### Статьи в научно-технических журналах

1. Balucani M., Bondarenko V., Doroфеев А., Ermalitski F., Kazuchits N., Maiello G., Masini G., Melnikov S., La Monica S., Volchek S., Ferrari A. Characterization of silicon LEDs integrated with oxidized porous silicon SOI // Microelectronic Engineering.– 1997.– Vol.36.– P. 115-118.
2. Горбач Т.Я., Свечников С.В., Смертенко П.С., Тульчинский П.Г., Бондаренко А.В., Волчек С.А., Дорофеев А.М., Мазини Ж., Маэлло Г., Ла Моника С., Феррари А. Эволюция вольт-амперных характеристик фотолюминесцирующего пористого кремния при его химической деструкции // ФТП.– 1997.– Т.31, № 12.– С. 1414-1418.
3. Волчек С.А., Петрович В.А., Бондаренко В.П. Физические аспекты и технология легирования наноразмерных пористых структур металлоксодержащими соединениями // Весник сувязі.– 1999.– № 1.– С. 201-203.
4. Волчек С.А., Петрович В.А., Бондаренко В.П. Окисленный пористый кремний, легированный эрбием, для интегральных оптических волноводов // Известия Белорусской инженерной академии.– 1999.– № 2(6)/2.– С. 70-73.
5. Волчек С.А., Петрович В.А., Бондаренко В.П. Светоизлучающие диоды на основе пористого кремния, легированного эрбием // Известия Белорусской инженерной академии.– 1999.– № 1(7)/2.– С. 34.
6. Petrovich V., Volchek S., Dolgyi L., Kazuchits N., Yakovtseva V., Bondarenko V., Tsybeskov L., Fauchet P. Deposition of erbium containing film in porous silicon from ethanol solution of erbium salt // J. Porous Materials.– 2000.– Vol.7.– P. 37-40.
7. Petrovich V., Volchek S., Dolgyi L., Yakovtseva V., Bondarenko V., Balucani M., Lamedica G., Ferrari A., Benson T., Arrand H. Formation features of deposits during a cathode treatment of porous silicon in aqueous solutions of erbium salts // J. Electrochem. Soc.– 2000.– Vol.147 (2).– P. 655-658.
8. Balucani M., Bondarenko V., Lamedica G., Ferrari A., Dolgyi L., Vorozov N., Yakovtseva V., Volchek S., Petrovich V., Kazuchits N. Er-doped oxidized porous silicon waveguides // Thin Solid Films.– 2001.– Vol.396.– P. 201-203.

### Статьи в научно-технических сборниках

9. Volchek S.A., Bondarenko A.V. Current-Voltage characteristics of aluminium - porous silicon contacts // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed. V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin.– World Scientific Publishing Co.– 1995.– P. 97-100.
10. La Monica S., Volchek S.A., Vorozov N.N., Caracciolo A., Ferrari A. Aluminium-porous silicon contact electrical characterization // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed. V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin.– World Scientific Publishing Co.– 1997. – P. 234-237.
11. Petrovich V., Yakovtseva V., Dolgyi L., Volchek S., Bondarenko V. Cathodic oxidation and dehydrgenation of porous silicon in the solutions of erbium salts // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed. V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin.– World Scientific Publishing Co.– 1999.– P. 248-250.
12. Bondarenko V., Yakovtseva V., Dolgyi L., Volchek S., Vorozov N., Lamedica G., Ferrari A. Oxidized porous silicon based SOI: untapped resources // Progress in SOI

Structures and Devices Operating at Extreme Conditions / Ed. F.Balestra, A.Nazarov and V.Lysenko, NATO Science Series II-V.58.- Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.- 2002.- P. 309-328.

### Статьи в сборниках материалов конференций

13. Bondarenko V.P., Bondarenko A.V., Yakovtseva V.A., Dolgyi L.N., Dorofeev A.M., Kazuchits N.M., Troyanova G.N., Levchenko V.I., Volchek S.A., Vorozov N.N. Porous silicon based heterostructures: formation, properties, and application // CAS'96: Proceedings, Sinaia, Romania, 1996.- Sinaia, 1996.- Vol.1.- P. 229-232.
14. Balucani M., Bondarenko V., Dorofeev A., Ermalitski F., Kazuchits N., Maiello G., Masini L., Melnikov S., La Monica S., Volchek S., Ferrari A. Characterization of silicon LEDs integrated with oxidized porous silicon SOI // Proceedings of the 10<sup>th</sup> Biennial Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS'97), Goteborg, Sweeden.- Goteborg, 1997.- P. 654-657.
15. Bondarenko V., Vorozov N., Dolgyi L., Yakovtseva V., Petrovich V., Volchek S., Kazuchits N., Grom G., Lopez H., Tsybeskov L., Fauchet P.M. Formation and luminescent properties of oxidized porous silicon doped with erbium by electrochemical procedure // MRS Fall Meeting: Proceedings, Boston, USA.- 1999.- Vol. 536.- P. 69-74.
16. Kazuchits N., Volchek S., Petrovich V., Dolgyi L., Vorozov N., Yakovtseva V., Bondarenko V. Super fine structure of photoluminescence spectra from erbium co-incorporated with iron in porous silicon // MRS Fall Meeting: Proceedings, Boston, USA.- 2000.- Vol. 537.- P. G-47.

### Тезисы докладов на конференциях

17. Bondarenko A.V., Troyanova G.N., Volchek S.A., Vorozov N.N. Electrical properties of Al/porous silicon structures as studied by current-voltage and C-V measurements // E-MRS 1995 Spring Meeting: Abstracts, Strasbourg, France.- Strasbourg, 1995.- P. J-137.
18. Petrovich V., Volchek S., Dolgyi L., Kazuchits N., Yakovtseva V., Bondarenko V., Tsybeskov L., Fauchet P. Electrochemical deposition of erbium in porous silicon // Porous semiconductors: science and technology: Abstracts of Int. Conf., Mallorca 1998, Spain.- Valencia, 1998.- P. 19.
19. Bondarenko V., Dolgyi L., Volchek S., Kazuchits N., Yakovtseva V., Tsybeskov L., Lopez H., Grom G., Fauchet P. Photoluminescence from porous silicon electrochemically doped with erbium // E-MRS 1998 Spring Meeting: Abstracts, Strasbourg, France.- Strasbourg, 1998.- P. B-31.
20. Волчек С., Петрович В., Бондаренко В. Окисленный пористый кремний, легированный эрбием, для интегральных оптических волноводов // Современные средства связи: Тез. докл. 3<sup>к</sup> междунар. научн. конф. 1998, г.п. Нарочь, Беларусь.- Минск, 1998.- С. 17.
21. Petrovich V., Volchek S., Bondarenko V., Dolgyi L., Yakovtseva V., Tsybeskov L., Fauchet P. Deposition of erbium-containing film in porous silicon from aqueous solution // 194<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting: Abstracts, Boston 1998, USA.- Boston, 1998.- P. G-174.
22. Bondarenko V., Dolgyi L., Volchek S., Kazuchits N., Yakovtseva V., Petrovich V., Grom G., Lopez H., Tsybeskov L., Fauchet P. Formation and luminescent properties of porous silicon doped with erbium by electrochemical procedure // MRS Fall'98: Abstracts, Boston 1998, USA.- Boston, 1998.- P. J-89.

23. Balucani M., Bondarenko V., Lamedica G., Ferrari A., Bulthuis H.F., van der Vliet F.M., van Weerden H., Broquin J., Vitrant J., Yakovtseva V., Dolgyi L., Vorozov N., Volchek S. Oxidized porous silicon based waveguides // 2<sup>nd</sup> International Conference "Porous semiconductors – science and technology" (PSST – 2000): Extended abstracts, Madrid 2000, Spain.– Valencia, 2000.– P. 122-124.
24. Lamedica G., Balucani M., Bondarenko V., Ferrari A., Bulthuis H.F., van der Vliet F.M., van Weerden H., Broquin J.E., Vitrant G., Volchek S., Vorozov N., Dolgyi L., Yakovtseva V. Low-loss oxidized porous silicon waveguides // E-MRS Spring Meeting: Abstracts, Strasbourg 2000, France.– Strasbourg, 2000.– P. G-13.
25. Dolgyi L., Vorozov N., Yakovtseva V., Volchek S., Petrovich V., Kazuchits N., Balucani M., Bondarenko V., Lamedica G., Ferrari A. Er-doped oxidised porous silicon waveguides // E-MRS Spring Meeting: Abstracts, Strasbourg 2000, France.– Strasbourg, 2000.– P. G-13.
26. Петрович В.А., Волчёк С.А., Яковцева В.А., Долгий Л.Н., Ворозов Н.Н. Катодное легирование пористого кремния редкоземельными элементами // Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках: Тез. докл. Междунар. научн. Симпозиума, Санкт-Петербург 2001, Россия.– Санкт-Петербург, 2001.– С. 32.
27. Бондаренко В.П., Волчёк С.А., Долгий Л.Н., Казючиц Н.М., Петрович В.А. Сверхтонкая структура спектров фотолюминесценции в пористом кремнии, легированном эрбием и железом // Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках: Тез. докл. Междунар. научн. Симпозиума, Санкт-Петербург 2001, Россия.– Санкт-Петербург, 2001.– С. 29.
28. Petrovich V., Haurylau M., Volchek S. Rhenium deposition on a silicon surface at the room temperature for application in microsystems // E-MRS Spring Meeting: Abstracts, Strasbourg 2001, France.– Strasbourg, 2001.– P. J-64.

## Р Э З Ю М Э

**Ваўчок Святлана Анатольёна**

**Катодныя працэсы ў эрбійутрымліваючых растворах і распрацоўка  
тэхналогіі легіравання эрбіям інтэгральных хваляводаў  
і светадыедаў на аснове порыстага крэмнія**

**Ключавыя слова:** порысты крэмній, катодная апрацоўка, эрбійутрымліваючы асадак, лантаноідаўтрымліваючы асадак, алтычныя уласцівасці, светавыпраменяючы дыед, хвалявод.

**Аб'ектам даследвання з'яўляецца** порысты крэмній, легіраваны лантаноідамі. Прадметам даследвання з'яўляюцца заканамернасці і механізмы, кінетыка, фізічныя, электрахімічныя і хімічныя працэсы, якія адбываюцца ў порах і на паверхні порыстага крэмнія пры ягонай катоднай апрацоўцы ў лантаноідаўтрымліваючых растворах. А таксама электралюмінесценцыйныя і фоталюмінесценцыйныя ўласцівасці порыстага крэмнія, легіраванага эрбіям, пасля высокатэмпературнай апрацоўкі.

**Мэтай работы з'яўляецца** выяўленне механізма і асаблівасцей фарміравання эрбійутрымліваючых асадакаў з раствораў солей эрбія на розных падложках: металічных, паўправадніковых, порыстых паўправадніковых, вывучэнне склада і фізіка-хімічных уласцівасцей эрбійутрымліваючых асадакаў; вызначэнне ўмоў максімальнай актывацыі фоталюмінесценцыі эрбія ў порыстым крэмніі; распрацоўка фізіка-хімічных асноў тэхналагічных працэсаў стварэння оптазлекронных прыбораў: светавыпраменяючых дыедаў і хваляводаў, працуючых на дыліні хвалі 1,54 мкм.

Устаноўлены механизмы фарміравання лантаноідаўтрымліваючых асадакаў у растворах солей лантаноідаў. Упершыню пропанаваны раствор новага склада для атрымання эрбійутрымліваючых асадакаў на розных электродах (водны раствор - у адрозненні ад раней ужываваючыхся - спіртавых). Вынучаны асаблівасці працэсаў, адбываючыхся пры электрахімічнай катоднай паліярызацыі металічных, монакрышталічных і порыстых крэмніевых электродаў у эрбійутрымліваючых растворах. Паказана, што вынікі даследванняў застаюцца справядлівымі ў выпадку выкарыстання іншых лантаноідаў: ітэрбія і неадзіма.

Распрацавана мадэль працэса запаўнення пор порыстых структур лантаноідаўтрымліваючым асадкам, і методыка аператарыўнага кантроля працэса электрахімічнага легіравання порыстага крэмнія лантаноідамі.

Знойдзены алтымальны рэжым тэрмічнай апрацоўкі для эфектуўнай актывацыі фоталюмінесценцыі эрбія ў порыстым крэмніі: 1 стадыя – 10-20 хв. пры  $T=750^{\circ}\text{C}$  у кіслародзе, 2 стадыя – 5-10 хв. пры  $1100^{\circ}\text{C}$  у атмасфера аргона. Пропанаваны канструкцыя і тэхпрацэс выраблення светавыпраменяючага дыеда і хвалявода на аснове порыстага крэмнія, легіраванага эрбіем. Пропанаваны энэргетычныя дыяграммы, якія характарызуюць працу светавыпраменяючага дыеда.

## РЕЗЮМЕ

Волчёк Светлана Анатольевна

**Катодные процессы в эрбийсодержащих растворах и разработка технологии легирования эрбием интегральных волноводов и светоизлучающих диодов на основе пористого кремния**

**Ключевые слова:** пористый кремний, катодная обработка, эрбийсодержащий осадок, лантаноидосодержащий осадок, оптические свойства, светоизлучающий диод, волновод.

**Объектом исследования** является пористый кремний, легированный лантаноидами. Предметом исследования являются закономерности и механизмы, кинетика, физические, электрохимические и химические процессы, протекающие в порах и на поверхности пористого кремния при его катодной обработке в лантаноидосодержащих растворах. А также электролюминесцентные и фотолюминесцентные свойства пористого кремния, легированного эрбием, после высокотемпературной обработки.

**Целью работы** является установление механизма и особенностей формирования эрбийсодержащих осадков из растворов солей эрбия на различных подложках: металлических, полупроводниковых, пористых полупроводниковых; изучение состава и физико-химических свойств эрбийсодержащих осадков; определение условий эффективной активации фотолюминесценции эрбия в пористом кремнии; разработка физико-химических основ технологических процессов создания оптоэлектронных приборов: светоизлучающих диодов и волноводов, работающих на длине волны 1,54 мкм.

Установлен механизм формирования лантаноидосодержащих осадков в растворах солей лантаноидов. Впервые предложен раствор нового состава для получения эрбийсодержащих слоев на различных электродах (водный раствор - в отличие от ранее использовавшегося - спиртового). Изучены особенности процессов, происходящих при электрохимической катодной поляризации металлических, монокристаллических и пористых кремниевых электродов в эрбийсодержащих растворах. Показано, что результаты исследований остаются справедливыми в случае использования других лантаноидов: иттербия и неодима.

Разработана модель процесса заполнения пор пористых структур лантаноидосодержащим осадком, и методика оперативного контроля процесса электрохимического легирования пористого кремния лантаноидами.

Найден оптимальный режим термического отжига для эффективной активации фотолюминесценции эрбия в пористом кремнии: 1 стадия – 10-20 мин. при  $T=750^{\circ}\text{C}$  в кислороде, 2 стадия – 5-10 мин. при  $1100^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона. Предложены конструкция и техпроцесс изготовления светоизлучающих диодов и волноводов на основе пористого кремния, легированного эрбием. Предложены энергетические диаграммы, характеризующие работу светоизлучающего диода.

**SUMMARY**

**Volchek Svetlana Anatolievna**

**"Cathodic processes in erbium-containing solutions and development of the erbium doping technology for porous silicon based waveguides and photodiodes."**

**Key words:** porous silicon, cathodic treatment, erbium-containing deposit, lanthanide-containing deposit, optical properties, light-emitting diode, waveguide

*A matter for scientific enquiry* is porous silicon doped with lanthanides.

*Subjects of investigation* are the cathode behaviour and mechanisms, kinetics, physical, electrochemical and chemical processes inside the pores and at the surface of porous silicon on cathodic treatment with erbium -containing solutions.

*The objectives of the research* are to determine the mechanisms and characters of the formation of erbium -containing deposits from erbium salt solutions on different substrates: metals, semiconductors, porous semiconductors; to study a composition and physical-chemical properties of erbium -containing deposits; to determine conditions for the maximum optical erbium activation in porous silicon; to develop physical-chemical fundamentals for the technology of optoelectronic devices: 1.54  $\mu\text{m}$  light-emitting devices and waveguides.

The mechanism of the formation of lanthanide-containing deposits from lanthanide salt solutions was determined. The solution of new composition (aqueous solution unlike alcohol one used before) was proposed for the first time. Process features at the electrochemical cathodic polarization of metal, single-crystal and porous silicon electrodes in erbium-containing solutions were studied. It was demonstrated that these results are true for other lanthanides: itterbium and neodymium.

The model of pore filling with lanthanide-containing deposits and on-line inspection procedure for the porous silicon electrochemical doping with lanthanides were designed.

The model of erbium-containing deposit formation on single-crystal and porous silicon was proposed.

The optimal regime for the maximum optical erbium activation in porous silicon was determined as a two-stage thermal treatment: (1) 750°C in oxygen for 10-20 min. and (2) 1100°C in argon for 5-10 min. Construction and technology for the light-emitting diode and waveguide based on erbium doped porous silicon were designed. Energy-band diagrams characteristic of the light-emitting diode were proposed.

**ВОЛЧЁК СВЕТЛАНА АНАТОЛЬЕВНА**

**КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭРБИЙСОДЕРЖАЩИХ  
РАСТВОРАХ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ  
ЛЕГИРОВАНИЯ ЭРБИЕМ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ  
И СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.01 – "Твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы  
на квантовых эффектах"

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

---

Подписано в печать 03.10.2002. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,4 . Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 90 экз. Заказ 594.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Учреждение образования

"Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники"  
Лицензия ЛП № 156 от 05.02.2001.  
Лицензия ЛВ № 509 от 03.08.2001.  
220013, Минск, П.Бровки, 6.