

Возбуждение эрбия в гетерогенной нанокристаллической матрице аморфного кремния

© М.С. Бреслер¹, О.Б. Гусев, Е.И. Теруков, Ю.К. Ундалов, Н.А. Селюженок*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: oleg.gusev@mail.ioffe.ru

Исследовалась кинетика распада фотолюминесценции эрбия на длине волны $1.54 \mu\text{m}$ в пленках аморфного гидрогенизированного кремния, полученных при больших концентрациях кислорода в газовом разряде магнетронной камеры. Результаты показали, что оптически активный эрбий может находиться как в полупроводниковой матрице аморфного кремния, так и в диэлектрических нанокристаллах силиката эрбия, образующихся в этом случае. Определено соотношение концентраций возбужденного эрбия в аморфном кремнии и нанокристаллах, а также время передачи возбуждения от эрбия в аморфном кремнии эрбию, находящемуся в нанокристаллах. Рассмотрен механизм возбуждения эрбия в такой гетерогенной системе. Измеренный внешний квантовый выход фотолюминесценции эрбия на длине волны $1.54 \mu\text{m}$ при комнатной температуре составил 0.3–0.4 процента.

Работа поддержана грантами РФФИ № 06-02-16028, NWO–РФФИ, программой „Новые материалы и структуры“ отделения физических наук РАН.

PACS: 64.70.-p, 73.61.Jc, 78.55.-m

Существуют две основные проблемы, возникающие при применении полупроводниковых матриц, легированных эрбием, в оптоэлектронике: недостаточная эффективность источников излучения на длине волны $1.54 \mu\text{m}$, соответствующей переходу иона эрбия из первого возбужденного состояния в основное, и сильное температурное гашение фотолюминесценции (ФЛ) эрбия. Первая обусловлена тем, что только небольшая доля эрбия, введенного в полупроводниковую матрицу, является оптически активной. Вторая — температурное гашение эрбиевой ФЛ — в основном связана с безызлучательным девозбуждением эрбия свободными носителями заряда матрицы и обратным (back-transfer) процессом. Аморфный гидрогенизированный кремний, легированный эрбием ($\alpha\text{-Si:H(Er)}$), выгодно отличается тем, что интенсивность ФЛ эрбия в нем практически не зависит от температуры. Однако, как показали наши исследования, получение пленок аморфного кремния с большим квантовым выходом ФЛ эрбия — процесс технологически довольно сложный. Он требует введения в пленку достаточно большого количества кислорода с целью получить определенную ширину запрещенной зоны аморфного кремния для эффективного возбуждения эрбия. В этом случае заметная часть эрбия в полученных пленках находится в нанокристаллах силиката эрбия, образующихся при больших концентрациях кислорода в газовой фазе.

В настоящей работе мы исследовали механизм возбуждения эрбия в полученных нами пленках аморфного гидрогенизированного кремния, легированного эрбием, с нанокристаллами силиката эрбия. Такие пленки толщиной $0.5 \mu\text{m}$ были получены на подложках ситалла, кварца и кристаллического кремния dc-магнетронным

распылением металлического эрбия в атмосфере силана, аргона и кислорода. Как показано в работах [1,2], при превышении концентрации кислорода 5–6 mol.% в газовом разряде магнетронной камеры образуются нанокристаллы силиката эрбия, по составу близкого к Er_2SiO_5 . При этом эрбий, который активно соединяется с кислородом в газовой фазе, является центром образования нанокристаллов, которые затем осаждаются на подложку.

Теоретическое рассмотрение самоорганизации нанокристаллов силиката эрбия на основе предположения, что энергия связей Er–O в газовом разряде имеет максимум для определенного числа кислородных атомов на один ион эрбия, представлено в работах [3,4]. Согласно этим исследованиям, самоорганизацию нанокристаллов можно описать уравнением баланса

$$kN_{\text{nc}} = WN_{\text{O}}^p N_{\text{Si}}^q (N_{\text{Er}} - N_{\text{nc}}). \quad (1)$$

В уравнении (1) левая часть описывает распад нанокристаллов, а правая — их образование, k и W — коэффициенты распада и связывания нанокристаллов в газовом разряде, N_{nc} — концентрация нанокристаллов силиката эрбия, N_{O} — концентрация атомов кислорода, N_{Er} — концентрация эрбия, N_{Si} — концентрация атомов кремния, p и q — числа атомов кислорода и кремния в нанокристалле соответственно. Решение этого уравнения для концентрации нанокристаллов имеет вид [4]

$$N_{\text{nc}} = \frac{N_{\text{Er}} \Phi(N_{\text{O}} - \bar{N}) \Phi(N_{\text{Er}} - \bar{N}_{\text{Er}})}{BN_{\text{Er}}^2 N_{\text{O}} + \Phi(N_{\text{O}} - \bar{N}) \Phi(N_{\text{Er}} - \bar{N}_{\text{Er}})}, \quad (2)$$

где \bar{N} , \bar{N}_{Er} — концентрация кислорода и эрбия, отвечающие максимальной энергии связи в нанокристалле,

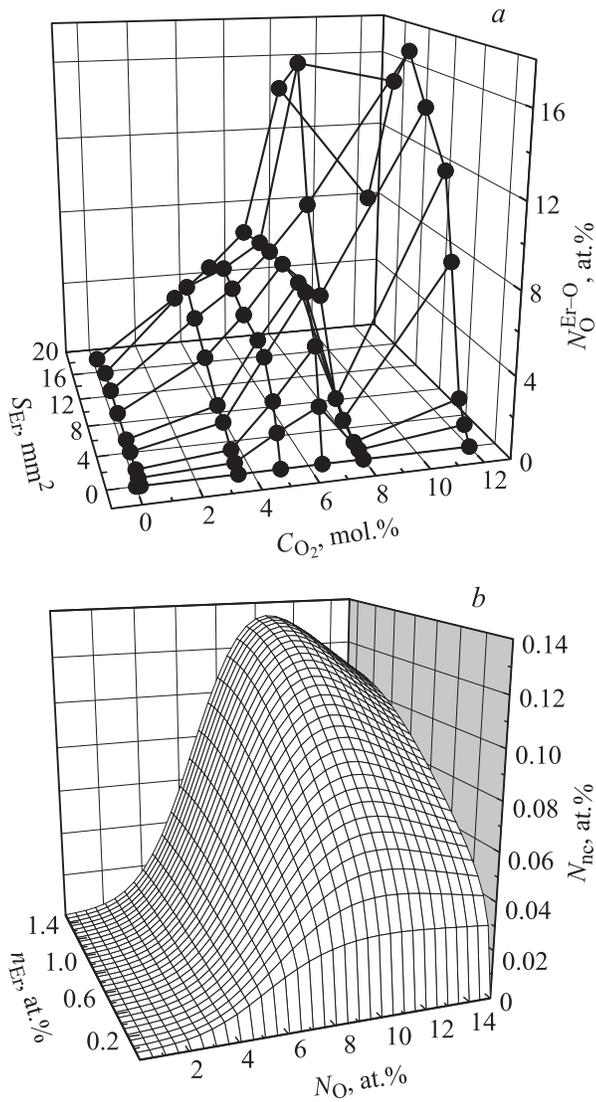


Рис. 1. Экспериментальные данные по концентрации кислорода, связанного с эрбием, в полученных пленках (а) и расчетная концентрация нанокристаллов (b) в зависимости от концентрации кислорода в газовой фазе и площади мишени эрбия S_{Er} . Концентрация кислорода, связанного с эрбием, отличается примерно в 100 раз от концентрации нанокристаллов, что соответствует числу атомов кислорода в одном нанокристалле.

$\Phi(x)$ — интеграл вероятности, B — нормировочная константа.

На рис. 1 приведены данные измерений концентрации кислорода, связанного с эрбием, в полученных пленках и расчетная концентрация нанокристаллов силиката эрбия в зависимости от концентрации кислорода и эрбия в газовой фазе. Из сравнения этих рисунков видно, что теоретическая модель, предсказывающая гетерогенное поведение системы, хорошо описывает экспериментальные результаты.

Таким образом, матрица аморфного кремния, легированная эрбием, с нанокристаллами силиката эрбия представляет собой гетерогенную систему с шириной за-

прещенной зоны нанокристаллов, значительно большей, чем у матрицы аморфного кремния.

На рис. 2 приведен спектр ФЛ эрбия полученной аморфной пленки, легированной эрбием, с нанокристаллами силиката эрбия при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны 658 nm. Наблюдаемая характерная неоднородно уширенная линия ФЛ с максимумом на 1.54 μm соответствует переходу ионов эрбия из первого возбужденного состояния $^4I_{13/2}$ в основное $^4I_{15/2}$. Этот спектр полностью идентичен спектрам образцов с содержанием кислорода в газовой фазе 0.15–5 mol.%, т.е. до порога образования нанокристаллов. Данный факт показывает, что ближайшее окружение иона эрбия одинаково как в аморфной матрице, так и в нанокристаллах. На рис. 3 приведены спектры возбуждения ФЛ эрбия на длине волны 1.54 μm , соответствующей максимуму спектральной линии эрбиевой ФЛ, для двух образцов с концентрацией кислорода в газовой фазе 0.5 mol.%, т.е. до образования нанокристаллов,

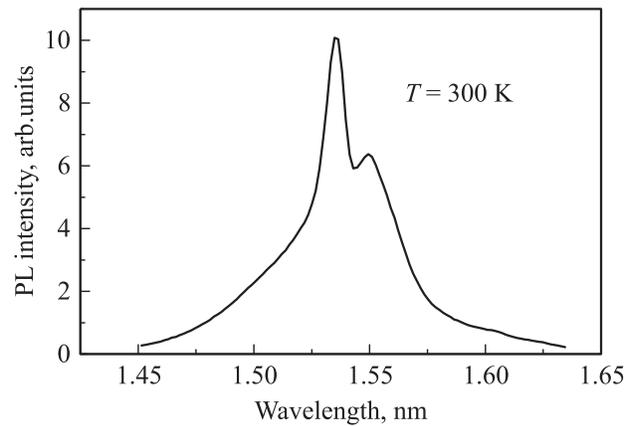


Рис. 2. Спектр ФЛ аморфного кремния, легированного эрбием, с нанокристаллами силиката эрбия при комнатной температуре.

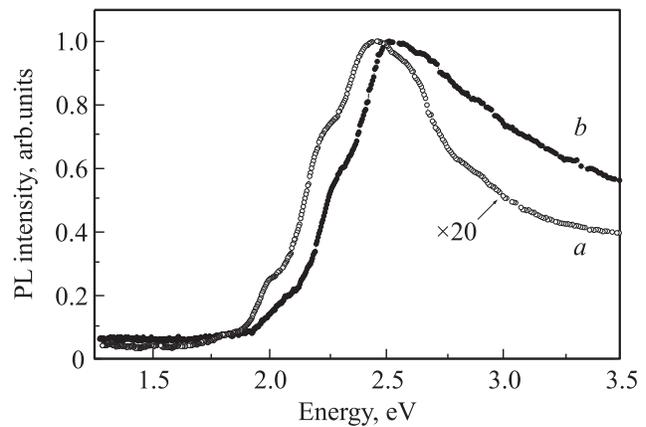


Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ аморфного кремния, легированного эрбием, полученные на длине волны 1.54 μm при комнатной температуре для двух образцов при 0.5 (а) и 12 мол.% (b) кислорода в газовой фазе.

и концентрацией кислорода 12 mol.%, когда нанокристаллы образуются. Сдвиг энергетического положения спектров возбуждения эрбия соответствует изменению ширины запрещенной зоны, обусловленной разной концентрацией кислорода в матрице аморфного кремния $\alpha\text{-Si:H}\langle\text{O,Er}\rangle$.

Как видно из рис. 3, в спектрах возбуждения отсутствуют узкие линии, характерные для прямого резонансного возбуждения эрбия при поглощении фотонов. Это обстоятельство указывает на то, что, как и в других полупроводниковых матрицах, эрбий в аморфном кремнии с нанокристаллами возбуждается при передаче энергии от полупроводниковой матрицы при межзонном поглощении накачки. В этом случае, как и в других полупроводниковых матрицах, легированных редкоземельными элементами, эффективность возбуждения эрбия независимо от механизма возбуждения определяется эффективным сечением возбуждения σ_{eff} [5]

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\alpha}{N_{\text{Er}}} K, \quad (3)$$

где α — межзонный коэффициент поглощения накачки, N_{Er} — концентрация оптически активного эрбия, K — коэффициент, определяющий эффективность передачи энергии от полупроводниковой матрицы к эрбию. Можно оценить эффективное сечение возбуждения эрбия, взяв межзонный коэффициент поглощения накачки для аморфного кремния 10^5 cm^{-1} , характерную концентрацию эрбия в наших образцах 10^{19} cm^{-3} и внутренний квантовый выход K (как показано далее) порядка 0.01. Полученное сечение возбуждения эрбия составляет 10^{-16} cm^2 и наблюдается в экспериментах. Это сечение возбуждения эрбия в аморфной матрице на несколько порядков больше, чем при прямом резонансном поглощении фотонов ионами эрбия.

Присутствие эрбия как в самой аморфной матрице, так и в нанокристаллах должно проявляться в кинетике распада ФЛ возбужденного эрбия из-за разной вероятности безызлучательного девозбуждения эрбия в этих двух положениях. Для исследования кинетики распада мы использовали полупроводниковый лазер, излучающий на длине волны 658 nm. Энергия фотонов этого лазера соответствовала переходам между хвостовыми состояниями валентной зоны и зоны проводимости аморфного кремния, но была значительно меньше, чем ширина запрещенной зоны нанокристаллов. Исследования кинетики распада ФД эрбия при изменении длительности импульса накачивающего лазера от 40 до 700 μs были выполнены в режиме слабой накачки, т.е. в линейной области зависимости интенсивности ФЛ эрбия от интенсивности накачки.

Во всем диапазоне изменений длительности импульса накачки распад ФЛ эрбия на длине волны 1.54 μm мог быть описан двумя экспонентами с характерными временами 27 μs для быстрой компоненты ФЛ эрбия I_{fast} и 200 μs для медленной компоненты I_{slow} . Присутствие

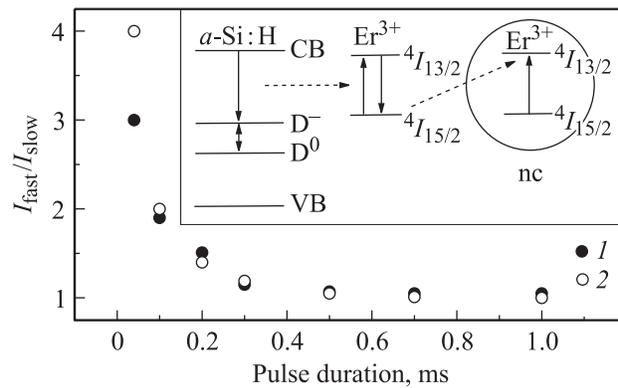


Рис. 4. Отношение компонент распада ФЛ эрбия на длине волны 1.54 μm в зависимости от длительности импульса возбуждения. 1 — экспериментальные данные, 2 — расчетные данные, полученные из решения системы уравнений (4). На вставке показана схема возбуждения эрбия в аморфном кремнии с нанокристаллами силиката эрбия.

в кинетике распада двух компонент с сильно различающимися временами естественным образом объясняется наличием двух различных групп ионов Er^{3+} с характерными временами жизни в возбужденном состоянии 27 и 200 μs . Каждая из этих групп соответствует положениям ионов эрбия, имеющим узкое распределение времен распада ФЛ возбужденного эрбия. Мы полагаем, что короткое время распада ФЛ эрбия 27 μs соответствует эрбию, находящемуся в матрице аморфного кремния, где процессы безызлучательного девозбуждения эрбия играют заметную роль, а эрбию в диэлектрических нанокристаллах силиката эрбия соответствует время распада 200 μs .

На рис. 4 показана зависимость отношения компонент распада $I_{\text{fast}}/I_{\text{slow}}$ ФЛ эрбия на длине волны 1.54 μm от длительности импульса накачки. Как видно из этого рисунка, отношение компонент изменяется от 3 при длительности импульса 40 μs до примерно 1 при длинных импульсах возбуждения. Такое поведение отношения компонент распада объясняется тем, что эрбий находится в нанокристаллах, имеющих ширину запрещенной зоны значительно большую, чем энергия квантов накачивающего лазера. В этом случае в нанокристаллах он может возбуждаться только через передачу энергии от возбужденного эрбия, находящегося в аморфной матрице, за счет диполь-дипольного взаимодействия (ферстеровский механизм резонансного возбуждения). Если время жизни эрбия в аморфной матрице короче времени передачи, то этот канал возбуждения начнет эффективно работать тогда, когда длительность импульса накачки будет сравнимой со временем передачи возбуждения от эрбия, находящегося в аморфной матрице, эрбию, находящемуся в нанокристаллах. Система кинетических уравнений, описывающих такой процесс, может быть

написана в виде

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \alpha\Phi - C_a n N_{\text{Er}}^{*1}, \\ \frac{dN_{\text{Er}}^{*1}}{dt} &= C_a n N_{\text{Er}}^{*1} - \frac{N_{\text{Er}}^{*1}}{\tau_{\text{tr}}} - \frac{N_{\text{Er}}^{*1}}{\tau_{\text{fast}}}, \\ \frac{dN_{\text{Er}}^{*2}}{dt} &= \frac{N_{\text{Er}}^{*1}}{\tau_{\text{tr}}} - \frac{N_{\text{Er}}^{*2}}{\tau_{\text{slow}}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где α — межзонный коэффициент поглощения аморфного кремния, Φ — плотность потока фотонов, C_a — коэффициент Оже-возбуждения эрбия в матрице аморфного кремния, N_{Er}^{*1} и N_{Er}^{*2} — концентрации эрбия в матрице аморфного кремния и в нанокристаллах соответственно, τ_{tr} — время передачи возбуждения от эрбия, находящегося в аморфной матрице, эрбию, находящемуся в нанокристаллах силиката, τ_{fast} и τ_{slow} — быстрая и медленная компоненты распада ФЛ эрбия.

Первое уравнение системы (4) описывает баланс концентрации возбужденных электронов. Как показано нами ранее [6], возбуждение эрбия в аморфном кремнии происходит в основном за счет передачи энергии от свободных электронов ионам эрбия посредством Оже-процесса возбуждения, связанного с захватом свободных электронов нейтральными дефектами, находящимися в состоянии D^0 (DRAE-процесс возбуждения, DRAE — defect related Auger-excitation). При этом дефект переходит в состояние D^- (вставка на рис. 4). Эти дефекты обусловлены оборванными связями кремния в аморфном кремнии. Второе уравнение системы (4) описывает изменение концентрации возбужденных ионов эрбия, находящихся в аморфной матрице, которые могут как излучать, так и передавать свою энергию ионам эрбия, находящимся в нанокристаллах. Последнее уравнение описывает процесс возбуждения эрбия в нанокристаллах. В системе уравнений (4) единственный подгоночный параметр для сравнения с экспериментальными данными, представленными на рис. 4, — время передачи возбуждения τ_{tr} от ионов эрбия, находящихся в аморфной матрице, ионам эрбия в нанокристаллах. Из описания характерного спада экспериментальной зависимости отношения компонент распада от длительности импульса возбуждения с помощью приведенной системы кинетических уравнений (4) можно определить время передачи энергии возбуждения от ионов эрбия в аморфной матрице эрбию, находящемуся в нанокристаллах силиката, оказавшееся равным около $200 \mu\text{s}$. Отметим, что, так как вероятность излучательного перехода во внутренней $4f$ -оболочке иона Er^{3+} слабо зависит от его положения в матрице аморфного кремния с нанокристаллами, при длинных импульсах возбуждения ($I_{\text{fast}}/I_{\text{slow}} \approx 1$) примерно половина возбужденного эрбия находится в нанокристаллах.

Важно отметить, что, поскольку уровень оборванных связей аморфного кремния находится примерно в середине запрещенной зоны аморфного гидрогенизированного кремния, составляющей $1.7\text{--}2 \text{ eV}$, с учетом корреляционной энергии $\propto 100 \text{ meV}$ энергия, которая может передаваться иону эрбия в DRAE-процессе резонансного

возбуждения, обусловленного дефектными состояниями, соответствует $0.79\text{--}0.9 \text{ eV}$. Таким образом, эффективность возбуждения эрбия в первое возбужденное состояние (переход $^4I_{15/2}\text{--}^4I_{13/2}$ во внутренней $4f$ -оболочке иона Er^{3+}) с энергией 805 meV будет зависеть от ширины запрещенной зоны аморфного кремния.

Особенностью наших образцов, дающих наиболее интенсивную ФЛ эрбия, является высокая (порядка 10^{22} cm^{-3}) полная концентрация кислорода в полученных пленках аморфного кремния. Это приводит к уширению запрещенной зоны аморфного кремния [1], что позволяет получить эффективный резонансный DRAE-процесс возбуждения эрбия в аморфной матрице. По-видимому, так же как и в кристаллическом кремнии, значительное содержание кислорода способствует большей растворимости эрбия в аморфном кремнии [1] и большому проценту концентрации оптически активного кремния. Отметим, что ионы эрбия в нанокристаллах, содержащих около 100 атомов кислорода на один ион эрбия [2], заведомо можно считать оптически активными.

Измерение внешнего квантового выхода эрбиевой ФЛ проводилось на лучших из полученных образцов. Концентрация эрбия и кислорода, связанного с эрбием, в этих образцах составляла $5.6 \cdot 10^{19}$ и $7.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ соответственно при полной концентрации кислорода в пленках $1.75 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Эрбий возбуждался второй гармоникой Nd:YAG-лазера на длине волны 532 nm , соответствующей максимуму в спектре возбуждения эрбия. Измерения были выполнены в линейной области зависимости интенсивности ФЛ эрбия от интенсивности накачивающего лазера. Получена величина внешнего квантового выхода $0.3\text{--}0.4\%$, что в настоящее время является наибольшей для эрбия в полупроводниковых матрицах при комнатной температуре. Такой сравнительно высокий внешний квантовый выход в наших образцах обусловлен большой концентрацией оптически активного эрбия, находящегося как в аморфном кремнии, так и в нанокристаллах, эффективностью резонансного DRAE-процесса возбуждения эрбия в матрице аморфного кремния и относительно слабым безызлучательным девозбуждением эрбия.

Авторы благодарят Б.А. Андреева А.Н. Яблонского, А.В. Мудрого за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова. ФТП **37**, 853 (2003).
- [2] Ю.К. Ундалов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, В.Х. Кудоярова. ФТП **39**, 979 (2005).
- [3] M.S. Bresler, O.B. Gusev, E.I. Terukov, Yu.K. Undalov. Phys. Status Solidi B **242**, R 82 (2005).
- [4] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, Yu.K. Undalov. J. Non-Cryst. Solids **352**, 2850 (2006).
- [5] O.B. Gusev, M.S. Bresler, P.E. Pak, I.N. Yassievich, M. Forcales, N.Q. Vinh, T. Gregorkiewicz. Phys. Rev. B **64**, 075 302 (2001).
- [6] I.N. Yassievich, M.S. Bresler, O.B. Gusev. J. Phys. C **9**, 9415 (1997).