

Влияние неоднородностей диэлектрической проницаемости твердотельной матрицы на ширину спектра люминесценции ионов эрбия

© С.А. Тетеруков, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, Д.М. Жигунов,
В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: vtim@vega.phys.msu.su

Выполнены расчеты энергий штарковского расщепления уровней ионов Er^{3+} , имплантированных в структуры чередующихся слоев диоксида кремния и квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов. Расщепление уровней вызвано электрическим полем зарядов изображения, наводимых на границе раздела слоев с различными диэлектрическими проницаемостями. Установлено, что величина расщепления возрастает при увеличении контраста диэлектрической проницаемости в слоях диоксида кремния и кремниевых нанокристаллов, а также при приближении иона к границе раздела слоев. Полученные результаты хорошо объясняют наблюдающееся в эксперименте дополнительное уширение полосы эрбиевой фотолюминесценции (0.8 eV) с ростом характерных размеров кремниевых нанокристаллов.

Работа финансировалась по проектам Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-02-17259 и 03-02-16647), CRDF (N RE2-2369), INTAS (N 03-51-6486) и выполнялась в ЦКП МГУ.

1. Введение

Интерес к люминесценции ионов эрбия Er^{3+} в различных кремниевых структурах в последние годы вызван потребностью в создании устройств, эффективно излучающих на длине волны $1.5 \mu\text{m}$, которая соответствует минимуму поглощения волоконно-оптических линий связи [1]. Одной из перспективных для практических применений структур является система чередующихся слоев квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов с легированными ионами эрбия слоями диоксида кремния (далее $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$) [2,3].

Наличие в структурах $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ областей с различными значениями диэлектрических проницаемостей неизбежно приводит к неоднородной поляризации среды в электрических полях. Ионы Er^{3+} в такой системе наводят на границах раздела областей с различными значениями диэлектрических проницаемостей заряды изображения, электрическое поле которых в свою очередь воздействует на сами ионы, вызывая дополнительное расщепление уровней энергии. Как следствие этого, происходит добавочное уширение линии люминесценции по сравнению с системами, в которых Er^{3+} находится в диэлектрически однородной матрице.

В данной работе проведено исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) ионов Er^{3+} в матрице оксида кремния, содержащей кремниевые нанокристаллы $nc\text{-Si}$ различного размера. Построена модель, объясняющая экспериментально наблюдаемый эффект увеличения ширины линии ФЛ ионов Er^{3+} при увеличении размеров нанокристаллов.

2. Образцы и экспериментальные результаты

Исследуемые в работе образцы $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ были получены методом реактивного распыления (на подложку $c\text{-Si}$ последовательно наносились слои SiO и SiO_2) [4] с последующим отжигом, в результате которого были сформированы нанокристаллы. Для различных образцов размеры нанокристаллов d находились в диапазоне от 2 до 6 nm с точностью 0.5 nm. Затем в образцы были имплантированы ионы Er^{3+} с дозой $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (средняя концентрация $N_{\text{Er}} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$).

На рис. 1 представлены спектры ФЛ ионов Er^{3+} для трех различных образцов $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$. Возбуждение осуществлялось наносекундными импульсами N_2 -лазера

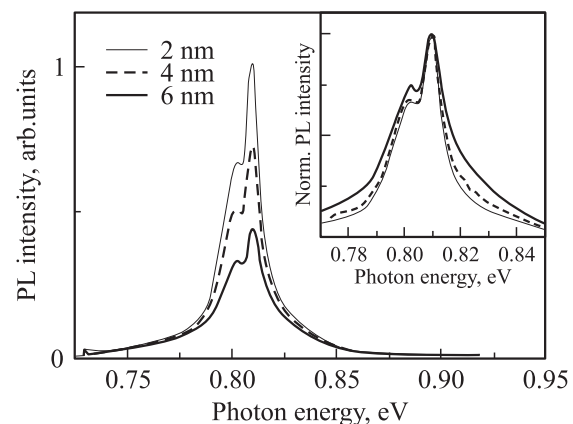


Рис. 1. Спектры ФЛ ионов Er^{3+} в образцах $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ с различными размерами подложки $nc\text{-Si}$. Возбуждение N_2 -лазером: $E_{\text{exc}} = 3.7 \text{eV}$, $T = 300 \text{K}$. На вставке — нормированные спектры ФЛ ионов Er^{3+} .

(энергия квантов $\hbar\omega = 3.7$ eV, длительность импульса $\tau \sim 10$ ns, энергия в импульсе $E \leq 1$ μ J, частота следования импульсов $\nu \sim 100$ Hz). Из этого рисунка видно, что с ростом размеров нанокристаллов кремния (толщины слоя SiO), во-первых уменьшается интенсивность ФЛ ионов Er^{3+} , во-вторых, увеличивается спектральная ширина линии (вставка на рис. 1). Кроме того, в данных структурах линия ФЛ ионов Er^{3+} заметно уширена (ширина на половине высоты ~ 20 meV) и по сравнению с аналогичной полосой в образцах, где эрбий находится в матрице однородного диоксида кремния [5]. Это свойство можно было бы использовать при создании различных оптоэлектронных устройств, в которых необходимо варьировать полосу пропускания, ширину спектра и т.д. В следующем разделе предложена модель, объясняющая поведение ширины линии ФЛ ионов Er^{3+} в структурах $nc\text{-Si/SiO}_2:\text{Er}$.

3. Модель и методы расчета

Симметрия структуры $nc\text{-Si/SiO}_2:\text{Er}$ позволяет аппроксимировать ее бесконечной последовательностью чередующихся слоев нанокристаллов кремния и оксида кремния с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 соответственно (рис. 2). Учитывая, что в пределах каждого слоя нанокристаллы образуют плотноупакованный массив [2,3], можно ограничиться рассмотрением одномерной задачи. Согласно данным работы [2], толщина нанокристаллического слоя d_2 в различных образцах может контролироваться меняться от 1 до 6 nm. Толщина слоев SiO_2 (d_1) обычно составляет 1–4 nm. Поскольку растворимость эрбия в SiO_2 на несколько порядков превышает растворимость в Si, можно утверждать, что ионы эрбия располагаются преимущественно в слоях SiO_2 .

Для расчета добавочных электрических полей, действующих на ион Er^{3+} в структуре $nc\text{-Si/SiO}_2$, необходимо решить уравнение Пуассона с соответствующими

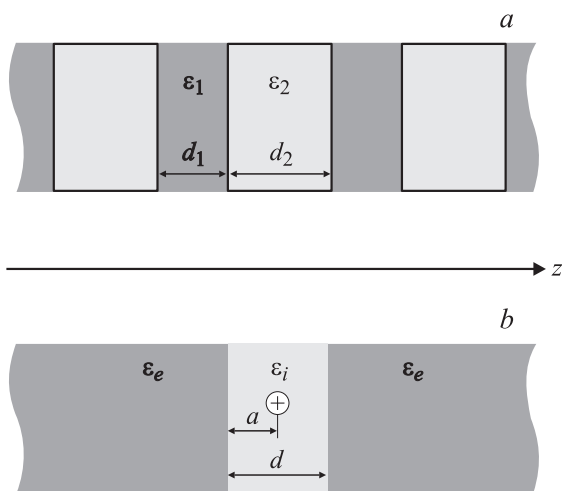


Рис. 2. Схематическое изображение структуры $nc\text{-Si/SiO}_2:\text{Er}$ в одномерном приближении (a) и использованная при расчетах модель (b).

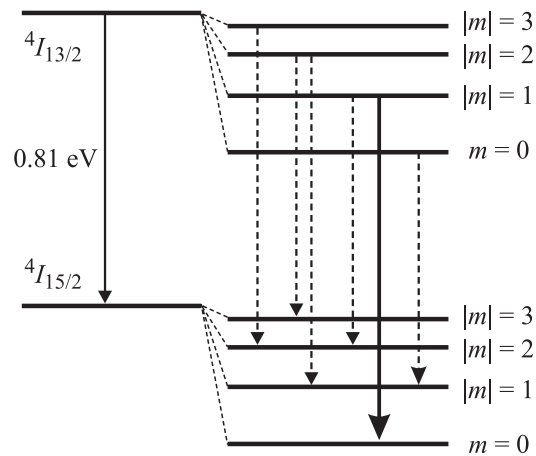


Рис. 3. Картина расщепления энергетических уровней основного и первого возбужденного состояний иона Er^{3+} в добавочном электрическом поле. Вертикальные стрелки показывают возможные оптические переходы. Сплошная стрелка — оптический переход, используемый для оценки энергии расщепления.

граничными условиями. При этом потенциал $V(z)$ зарядов изображения в том слое, где находится ион, можно представить в виде [6]

$$V(z, a) = \frac{1}{\epsilon} \int_0^{\infty} J_0(ka) (\Psi(k)e^{kz} + \Phi(k)e^{-kz}) dk, \quad (1)$$

где $J_0(ka)$ — функция Бесселя нулевого порядка, a — расстояние от иона до границы слоя (рис. 2). Начало координат совпадает с положением иона. Явный вид функций $\Psi(k)$ и $\Phi(k)$ находился из решения системы уравнений, возникающих из граничных условий непрерывности потенциала и электрической индукции. При этом выражение (1) остается, разумеется, конечным внутри слоя d . Для упрощения задачи предполагалось, что слой, в котором находится ион, окружен средой с эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ_e (метод эффективной среды), зависящей от толщин $d_{1,2}$ и диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{1,2}$ (рис. 2). Зависимость ϵ_e дается выражением [7]

$$\epsilon_e = \frac{(d_2 + d_1)\epsilon_1\epsilon_2}{d_1\epsilon_2 + d_2\epsilon_1}. \quad (2)$$

Используя формулу (2), можно рассчитать зависимость ϵ_e от толщины нанокристаллического слоя для нескольких значений его диэлектрической проницаемости. Последнее обстоятельство учитывает зависимость ϵ_2 от размеров нанокристаллов и их концентрации в слое.

Напряженность дополнительного электрического поля F была найдена путем дифференцирования по z под знаком интеграла в выражении (1) и далее использовалась для оценки эффекта Штарка по методу теории возмущений. В данной системе эффект Штарка имеет квадратичный характер [8], поскольку ион Er^{3+} не обладает заметным дипольным моментом в отсутствие

поля. Для упрощения рассматривалось одноэлектронное приближение. Картина расщепления уровней для этого случая представлена на рис. 3. Добавочные энергии расщепленных уровней могут быть рассчитаны по формуле [8]

$$\Delta E_{n,m} = -\frac{f^2}{16} n^4 [17n^2 - 9m^2 + 19], \quad (3)$$

где $f = F/F_0$ — величина параметра возмущения, F_0 — внутриатомное поле, n — главное квантовое число ($n = 4$), m — магнитное квантовое число (рис. 3). За величину расщепления нами принималась максимальная из разностей энергий переходов, соответствующих паре уровней, выбираемых с учетом правил отбора по магнитному квантовому числу ($\Delta m = \pm 1$),

$$\Delta E = \Delta E_{4,1} - \Delta E_{4,0}. \quad (4)$$

На рис. 4 представлены результаты расчетов в рамках описанной выше модели добавочного электрического поля, наведенного зарядами изображения на границе раздела сред, и дополнительной энергии, связанной с расщеплением в этом поле, в зависимости от контраста диэлектрических проницаемостей для значения $d = 4$ nm.

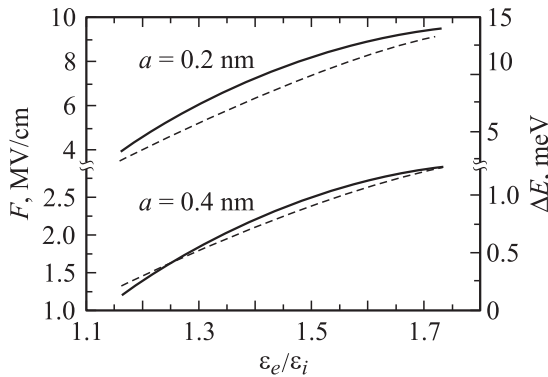


Рис. 4. Зависимости величин дополнительного поля (сплошные линии) и энергий расщепления уровней (штриховые линии) от контраста диэлектрических проницаемостей для иона Er^{3+} , находящегося на различных расстояниях от границы раздела сред.

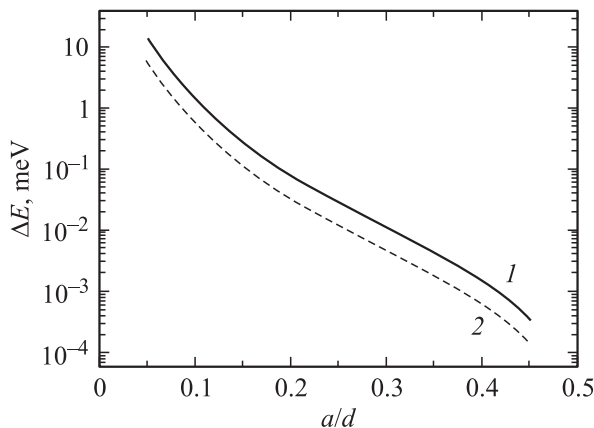


Рис. 5. Зависимость энергии расщепления от положения иона Er^{3+} при различных контрастах диэлектрических проницаемостей. $\epsilon_e/\epsilon_i = 1.7$ (1) и 1.3 (2).

При расчете диэлектрические проницаемости ϵ_2 и ϵ_1 принимались равными 11.8 и 3.5 соответственно. Данные приведены для положения иона эрбия, находящегося на расстояниях 0.2 и 0.4 nm от границы раздела сред. Меньшее расстояние выбрано с учетом длины связи Si–O (~ 0.18 nm), т.е. это минимальное расстояние, на котором может находиться ион от границы раздела в данной структуре, располагаясь при этом еще в оксиде кремния. Наблюдаемая на рис. 4 зависимость может быть объяснена тем, что большой контраст приводит к возникновению большего заряда изображения и, следовательно, к большей величине электрического поля. Величины дополнительных полей и энергетического расщепления резко падают при увеличении расстояния иона от границы раздела сред.

На рис. 5 показаны результаты расчетов величины расщепления в зависимости от относительного положения иона в структуре для двух значений диэлектрического контраста. Расщепление максимально вблизи границы раздела сред и дополнительно усиливается с ростом контраста диэлектрических проницаемостей в согласии с данными рис. 4. Наблюдаемый на рис. 5 резкий спад ΔE при приближении параметра a/d к 0.5 объясняется одновременным влиянием на ион двух границ раздела, воздействия которых взаимно компенсируются в середине слоя.

4. Заключение

Полученные при $a = 0.2$ nm, $d = 4$ nm и $\epsilon_e/\epsilon_i = 1.5-1.7$ величины $\Delta E = 10-15$ meV близки к экспериментально измеренным значениям ширины спектров эрбиевой люминесценции в структурах $nc\text{-Si/SiO}_2:\text{Er}$ с размерами кремниевых нанокристаллов $\sim 4-6$ nm (рис. 1). Кроме того, результаты рассмотренной простой модели хорошо объясняют экспериментально наблюдаемый эффект увеличения ширины линии ФЛ при увеличении размеров нанокристаллов, т.е. величины диэлектрического контраста в структуре $nc\text{-Si/SiO}_2$.

Список литературы

- [1] G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Rare Earth Doped Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. MRS Publ., Pittsburgh (1993). V. 301.
- [2] M. Schmidt, M. Zacharias, S. Richter, P. Fisher, P. Veit, J. Blasing, B. Breger. Thin Solid Films **397**, 211 (2001).
- [3] J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, P.K. Kashkarov. Mat. Sci. Eng. B **105**, 214 (2003).
- [4] П.К. Кашкаров, М.Г. Лисаченко, О.А. Шальгина, В.Ю. Тимошенко, Б.В. Каменев, М. Schmidt, J. Heitmann, M. Zacharias. ЖЭТФ **124**, 6, 1255 (2003).
- [5] A. Polman. J. Appl. Phys. **82**, 1, 1 (1997).
- [6] В. Смайт. Электростатика и электродинамика. ИЛ, М. (1954).
- [7] М. Борн. Э. Вольф. Основы оптики. Наука, М. (1970).
- [8] П. Елютин, В.Д. Кривченко. Квантовая механика. Наука, М. (1976).