

Эффективная люминесценция ионов эрбия в системах кремниевых нанокристаллов

© П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина,
В.Ю. Тимошенко, М. Schmidt*, J. Heitmann*, M. Zacharias*

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

* Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
06120 Halle, Germany

Исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции легированных и не легированных эрбием многослойных структур квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния. Показано, что энергия оптического возбуждения нанокристаллов кремния с размерами 2–3 nm может практически полностью передаваться ионам Er^{3+} , расположенным в окружающем нанокристаллы оксиде, с последующим высвечиванием на длине волны 1.5 μm . Обсуждаются возможные причины высокой эффективности возбуждения ионов Er^{3+} и делается вывод о доминирующей роли механизма Фёрстера в процессах передачи энергии в исследуемых структурах.

Работа поддержана грантами CRDF (N RE2-2369), Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-02-17259) и программами Минпромнауки РФ.

Исследованию люминесценции ионов эрбия Er^{3+} в кристаллическом и аморфном кремнии в последние годы уделяется большое внимание (см., например, [1,2]). Это вызвано потребностью в создании кремниевых устройств, эффективно излучающих на длине волны 1.54 μm (переходы ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ во внутренней 4f-оболочке ионов Er^{3+}), соответствующей максимуму пропускания волоконных линий связи. Однако ряд нерешенных проблем пока не позволяет создать такой оптоэлектронный прибор. Так, например, при использовании в качестве матрицы для Er^{3+} кристаллического кремния (с-Si) наблюдается сильное температурное гашение эрбиевой люминесценции, обусловленное безызлучательным девозбуждением ионов Er^{3+} вследствие обратной передачи энергии матрице [3]. В результате при комнатной температуре квантовый выход люминесценции образцов с-Si:Er оказывается весьма низким. При легировании эрбием аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H:Er) его фотолюминесценция (ФЛ) и электролюминесценция на длине волны 1.5 μm характеризуются достаточно слабой температурной зависимостью [4]. Кроме того, из анализа кинетики ФЛ a-Si:H:Er следует, что энергия электронно-дырочных пар передается ионам Er^{3+} за достаточно короткие (субмикросекундные) времена, что обеспечивает высокую эффективность их возбуждения [5–7]. Однако вследствие наличия различных каналов безызлучательных потерь энергии интенсивность эрбиевой люминесценции в a-Si:H:Er пока недостаточна для применения данного материала в светоизлучающих устройствах.

Для преодоления указанных трудностей перспективным представляется использование помещенных в диэлектрическую матрицу слоев кремниевых нанокристаллов (nc-Si), легированных эрбием [8–11]. Необходимо отметить, что, хотя длина волны эрбиевой люминес-

ценции практически не зависит от природы матрицы вследствие экранировки „рабочей“ 4f-оболочки Er^{3+} внешними электронными оболочками, эффективностью возбуждения ионов можно управлять, меняя свойства матрицы, например ширину ее запрещенной зоны и/или плотность электронных состояний дефектов и примесей в ней [1,3]. Это легко достигается в nc-Si-структурах, поскольку запрещенная зона нанокристаллов может варьироваться в широких пределах при изменении их размеров [12,13]. Помимо этого, в нанокристаллах Si одновременно могут реализоваться как хорошая локализация носителей заряда в малых пространственных областях вблизи атомов Er, так и достаточно большие (сотни микросекунд) времена жизни электронного возбуждения [12,13]. В этом случае энергия, освобождаемая при рекомбинации фотовозбужденной электрон-дырочной пары, может эффективно передаваться иону Er^{3+} . Действительно, для легированных эрбием образцов nc-Si в матрице SiO_2 даже при комнатной температуре наблюдается интенсивная и стабильная ФЛ ионов Er^{3+} [9,10]. При этом эффективность ФЛ и ее времена жизни сильно зависят от технологии получения nc-Si/ SiO_2 -структур, а также от размеров нанокристаллов Si [9]. В этой связи перспективными представляются слои квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в nc-Si/ SiO_2 -сверхрешетках, характеризующиеся высокой степенью контролируемости размеров нанокристаллов [11].

В настоящей работе выполнено сравнительное исследование спектров и кинетики ФЛ многослойных структур nc-Si/ SiO_2 , легированных эрбием и не содержащих данную примесь, что позволило судить об эффективности передачи энергии электронного возбуждения от кремниевых нанокристаллов к ионам Er^{3+} в таких структурах.

1. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые в работе структуры $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$ были получены последовательным нанесением слоев SiO и SiO_2 на подложку $c\text{-Si}$ методом реактивного распыления [10,11]. Толщины слоев SiO составляли 2 и 3 нм для образцов *A* и *B* соответственно. Структуры состояли из 40–50 пар слоев при общей толщине 200–300 нм. Образцы были термически отожжены при температуре 1100°C в атмосфере азота в течение 60 min для формирования слоев плотно расположенных нанокристаллов Si , разделенных слоями SiO_2 [11]. Согласно данным электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, средние размеры нанокристаллов составляли 2 ± 0.5 и 3.5 ± 0.5 нм для образцов *A* и *B* соответственно. Затем в часть сформированных структур имплантировались ионы Er^{3+} с энергией 300 keV и дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. После имплантации образцы подвергались термическому отжигу при температуре 950°C в течение 5 min.

Таким образом были получены две серии образцов, содержащих нанокристаллы Si : исходные нелегированные структуры $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$ (образцы *A* и *B*) и легированные Er структуры $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ (образцы *Ae* и *Be*). Согласно нашим оценкам, концентрация атомов Er в образцах *Ae* и *Be* примерно соответствовала концентрации нанокристаллов Si , составляющей по данным просвечивающей электронной микроскопии $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [11]. Кроме вышеописанных структур исследовались также образцы, сформированные при имплантации ионов Er^{3+} с указанными энергией и дозой в однородную пленку аморфного SiO_2 толщиной 250 нм с последующим быстрым термическим отжигом для устранения дефектов имплантации (образцы *Ce*).

Для возбуждения ФЛ использовался импульсный N_2 -лазер (энергия квантов 3.68 eV, длительность импульса 10 ns, плотность энергии в импульсе $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, частота следования импульсов 100 Hz). Спектры ФЛ регистрировались автоматизированным спектрометром, дополненным InGaAs -фотодиодом. Измеренные спектры корректировались на спектральный отклик системы. Для измерения кинетики ФЛ в видимой области спектра использовался ФЭУ с постоянной времени ~ 30 ns, в инфракрасной области спектра использовался InGaAs -фотодиод с постоянной времени $\sim 1 \mu\text{s}$. Ввиду недостаточной чувствительности последнего он применялся только при записи начального участка кинетики, причем регистрировалась интегральная интенсивность ФЛ в диапазоне 1.1–1.6 μm . Долговременные компоненты релаксации ФЛ измерялись InGaAs -фотодиодом с постоянной времени 0.5 ms. Спектральное разрешение при измерении кинетики эрбиевой ФЛ составляло 4 nm.

Большая часть экспериментов по регистрации спектров и кинетики ФЛ проводилась на воздухе при температуре 300 К. Ряд спектров ФЛ был также измерен в вакууме в интервале температур 10–450 К, для чего использовался гелиевый криостат замкнутого цикла DE-204N (Advanced Research Systems).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры ФЛ образцов *A*, *B*. Видно, что структуры *A*, содержащие нанокристаллы Si с меньшим средним размером, имеют спектр ФЛ, смещенный в сторону больших энергий квантов. Такой сдвиг, как известно [11,12], обычно связывается с увеличением ширины запрещенной зоны в $nc\text{-Si}$ вследствие квантового размерного эффекта. Спектры ФЛ характеризуются достаточно большой шириной полосы, величина которой на половине высоты составляет 0.35 eV для образцов *A* и 0.3 eV для образцов *B*.

Наши измерения свидетельствуют о том, что при понижении температуры от 300 до 6 К происходит довольно слабое (1.5–2 раза) увеличение интенсивности ФЛ образцов *A* и *B*. Это указывает на хорошую пассивацию центров безызлучательной рекомбинации в исследуемых структурах. Отметим, что внешний квантовый выход ФЛ образцов *A* при $T = 10$ К составил $\sim 1\%$. Данное значение (с учетом частичной прозрачности структур для излучения накачки, см. далее) представляется достаточно высоким.

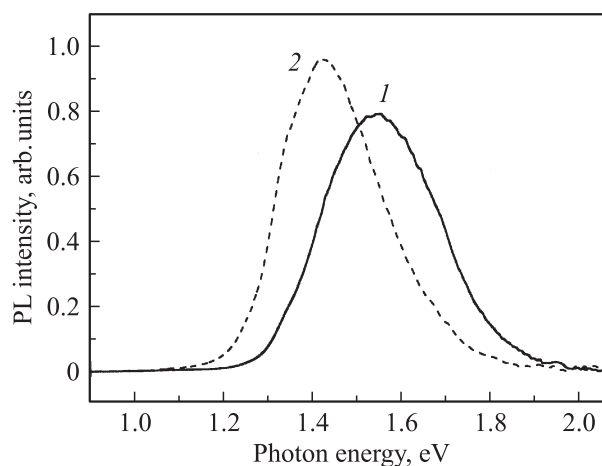


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов *A* (1) и *B* (2) при $T = 300$ К.

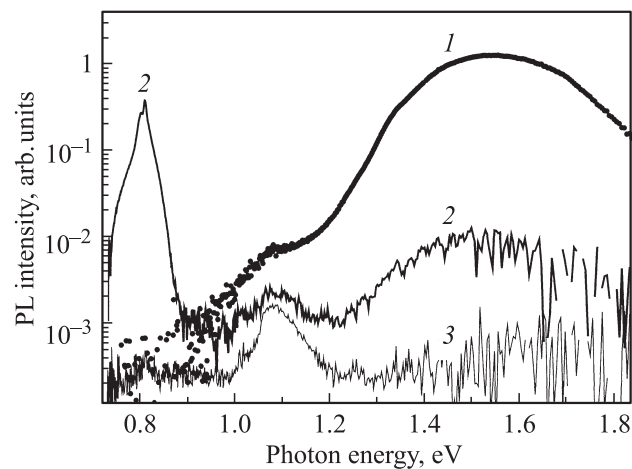


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов *A* (1), *Ae* (2) и *Ce* (3) при $T = 300$ К.

Из рис. 2 видно, что внедрение эрбия ведет к значительному подавлению (более чем в 100 раз) ФЛ, характерной для нелегированных *nc-Si*, и появлению интенсивной полосы в области 0.81 eV ($\lambda = 1.535 \mu\text{m}$). Последняя всегда наблюдается для втурицентрированных переходов $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , внедренных в твердотельную матрицу [1,2]. Гашение ФЛ от *nc-Si* и появление эрбиевой полосы фиксировались также для структур *Be*, имеющих несколько большие размеры нанокристаллов. В то же время образцы *Ce*, представляющие собой однородные слои $\text{a-SiO}_2:\text{Er}^{3+}$, характеризовались крайне малоэффективной ФЛ в области 0.8 eV. Для данных образцов в основном наблюдалась слабая полоса в области 1.1 eV, обусловленная межзонной излучательной рекомбинацией в подложке *c-Si*. Появление полосы на 1.1 eV для образцов *Ce* и „плеча“ в той же спектральной области для образцов *A* и *Ae*, очевидно, обусловлено проникновением излучения накачки в монокристаллическую кремниевую подложку ввиду частичной прозрачности исследуемых слоев.

Представленные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что для исследуемых структур *nc-Si/SiO}_2:\text{Er} реализуется возбуждение ионов Er^{3+} вследствие передачи энергии электронного возбуждения от нанокристаллов *Si*. Учитывая соотношение интенсивностей ФЛ образцов *A* и *Ae*, можно предположить, что происходит передача большей части поглощенной нанокристаллами энергии оптически активным ионам Er^{3+} . Механизм передачи энергии более детально обсуждается далее. Заметим, однако, что в образцах *Ae* и *Be* вклад в остаточную ФЛ *nc-Si*, по-видимому, вносят те из нанокристаллов, которые не находятся в необходимой близости от Er^{3+} , и поэтому взаимодействие между ними и ионами неэффективно. Как видно из сравнения кривых 1 и 2, после внедрения ионов Er^{3+} в структуры *nc-Si/SiO}_2 происходит определенное изменение формы спектра полосы ФЛ *nc-Si*. Можно отметить усиление в несколько раз степени гашения ФЛ с ростом энергии квантов от 1.3 до 1.7 eV. В случае механизма неоднородного уширения полосы ФЛ *nc-Si* это может быть интерпретировано как более эффективная передача энергии нанокристаллами меньших размеров (характеризующимися большим значением ширины запрещенной зоны) [9]. При учете возможного вклада однородного уширения, связанного с электрон-фононным взаимодействием и поляритонными эффектами, возрастание степени гашения ФЛ с увеличением ее энергии квантов свидетельствует о большей эффективности передачи энергии от нетермализованных (находящихся в нестационарных или возбужденных состояниях) экситонов.**

Эксперименты показали, что в структурах *nc-Si/SiO}_2:\text{Er} интенсивность эрбиевой ФЛ заметно возрастает с понижением температуры от 300 до 10 K (рис. 3). В то же время интегральная по спектру в интервале 0.75–0.85 eV интенсивность полосы увеличивается при этом всего в 1.5 раза (см. вставку на рис. 3). Это указывает на низкую эффективность конкурирующих*

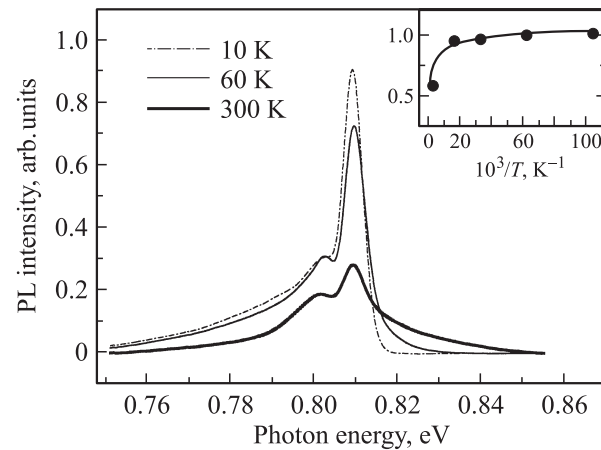


Рис. 3. Спектры ФЛ в области полосы свечения Er^{3+} для образца *Be* при различных температурах. На вставке — зависимость интегральной интенсивности эрбиевой полосы ФЛ от обратной температуры.

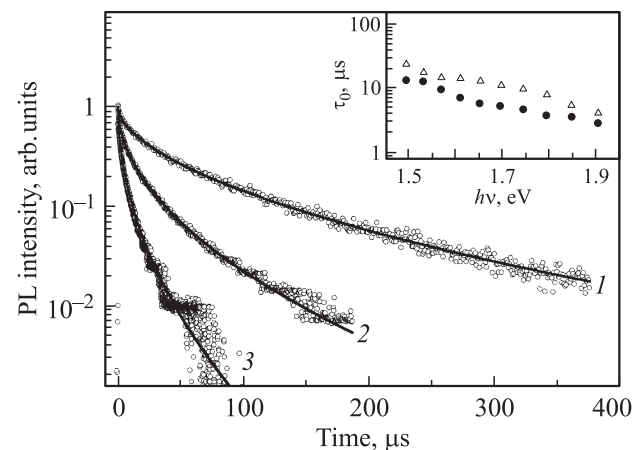


Рис. 4. Кинетика ФЛ образцов *A* при регистрации для энергий квантов 1.5 (1), 1.7 (2) и 1.9 eV (3). Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — аппроксимация по закону „растянутой“ экспоненты. На вставке показаны спектральные зависимости полученных при аппроксимации времен релаксации ФЛ для образцов *A* (треугольники) и *Ae* (кружки).

каналов безызлучательной рекомбинации, например обратной передачи энергии от Er^{3+} к твердотельной матрице или рекомбинации на точечных дефектах, таких как оборванные связи кремния.

Перейдем к анализу кинетики ФЛ кремниевых нанокристаллов. Как видно из рис. 4, для нелегированных структур *nc-Si/SiO}_2 релаксация интенсивности ФЛ $I_{\text{PL}}(t)$ после воздействия лазерного импульса не может быть описана экспоненциальным законом. Как показал наш анализ, кинетика ФЛ хорошо аппроксимировалась так называемой „растянутой“ экспонентой*

$$I_{\text{PL}}(t) = I_0 \exp \left\{ - (t/\tau_0)^\beta \right\}, \quad (1)$$

где τ_0 — среднее время, а β — параметр неэкспоненциальности.

ФЛ с кинетикой, описываемой формулой (1), обычно наблюдается для неупорядоченных твердотельных систем, характеризующихся дисперсией значений времен рекомбинации, например для α -Si:H [5,6] и пористого кремния [13]. Установлено, что величина τ_0 возрастает от 4 до 25 μ s при изменении энергии квантов ФЛ от 2 до 1.5 eV (см. вставку на рис. 4). При этом параметр β сохраняет практически неизменное значение около 0.5. Такое поведение величин τ_0 и β фиксировалось как для образца А, так и для образца В. Причем для обоих образцов при одной и той же энергии квантов ФЛ наблюдались одинаковые в пределах точности эксперимента и процедуры аппроксимации спектральные зависимости значений τ_0 и β . В то же время для структур с эрбием наблюдается уменьшение времени τ_0 примерно в 2–2.5 раза, тогда как величина β практически не меняется. Данный эффект фиксировался для образцов с нанокристаллами обоих размеров.

Тот факт, что после внедрения ионов Er^{3+} наблюдается гашение интенсивности ФЛ nc-Si на два порядка величины (рис. 2), а времена релаксации кинетики их ФЛ уменьшаются всего лишь в 2 раза по сравнению с временами для нелегированных структур (рис. 4), позволяет предположить следующее. По-видимому, в легированных эрбием структурах большая часть нанокристаллов Si практически не вносит вклада в свечение в диапазоне 1.2–1.9 eV. Это обусловлено полной передачей ими энергии ионам Er^{3+} с последующим высвечиванием в области 0.81 eV. В то же время оставшиеся (менее 1%) нанокристаллы из-за взаимодействия с ионами Er^{3+} характеризуются меньшими временами ФЛ. Сокращение времен в принципе возможно также вследствие процессов безызлучательной рекомбинации на дефектах, обусловленных введением Er^{3+} . Однако отсутствие заметного температурного гашения ФЛ в исследуемых образцах свидетельствует о незначительном числе таких дефектов.

На рис. 5 показана кинетика релаксации ФЛ ионов Er^{3+} , измеренная для двух энергий квантов свечения: 0.81 eV (т.е. в максимуме полосы) и 0.84 eV (на коротковолновом краю полосы). Видно, что эрбиевая ФЛ характеризуется практически экспоненциальной кинетикой, вид которой почти не зависит от энергии фотонов. Аппроксимация кинетики формулой (1) дает значения среднего времени жизни $\tau_0 \approx 3$ ms. Столь большие времена релаксации характерны для собственного излучательного времени жизни ионов Er^{3+} ; например, для случая c-Si:Er они наблюдаются только при температурах жидкого гелия, когда подавлены процессы деэвозбуждения [1,2]. Начальный участок кинетики эрбиевой ФЛ, измеренный с микросекундным временным разрешением, представлен на вставке к рис. 5. Видно, что времена нарастания ФЛ ионов Er^{3+} не превышают 1–2 μ s, что меньше времен релаксации полосы ФЛ nc-Si . Это подтверждает сделанное выше предположение о высокой эффективности передачи энергии от нанокристаллов к ионам Er^{3+} .

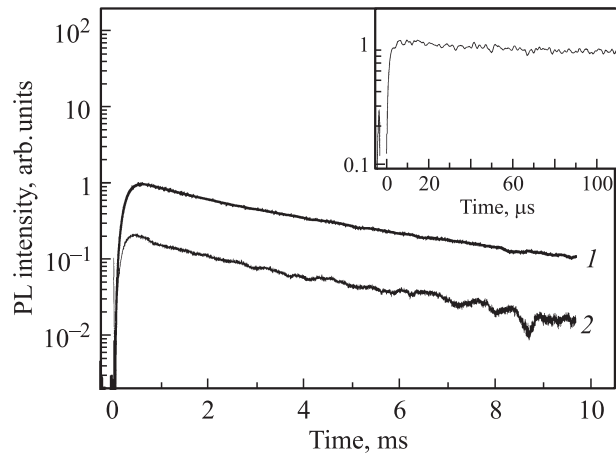


Рис. 5. Кинетика ФЛ ионов Er^{3+} для образцов Ае и Ве (временное разрешение 0.5 ms), измеренная для свечения с энергией квантов 0.81 (1) и 0.84 eV (2). На вставке показан начальный участок кинетики, измеренный с временным разрешением 1 μ s.

Обсудим подробнее возможный механизм возбуждения эрбиевой ФЛ в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$. На наш взгляд, в рассматриваемых образцах наиболее вероятной является прямая передача энергии от экситонов в нанокристалле Si к иону Er^{3+} , например, по механизму Фёрстера [14]. При этом возбужденными оказываются высокоэнергетические состояния Er^{3+} , уровни которых могут быть значительно уширены вследствие флуктуаций электрических полей в данной твердотельной матрице [1,2]. Поскольку в исследуемых структурах нанокристаллы расположены в оксидной матрице с высокой плотностью ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) и вследствие этого разделены барьерами толщиной всего 1–3 nm, такой механизм передачи энергии от нанокристаллов к находящимся в матрице ионам представляется вполне вероятным. Тем более такой процесс возможен в том случае, если ион Er^{3+} расположен непосредственно на поверхности нанокристалла.

Наблюдающийся в наших экспериментах рост эффективности передачи энергии для нанокристаллов меньших размеров можно объяснить большим относительным проникновением волновой функции экситона в имеющий конечную высоту оксидный барьер. Экспериментальные данные становятся понятными, если предположить, что время передачи энергии от экситона к Er^{3+} короче времени термализации первого. Оценка времени передачи энергии от экситона к иону по измеренной кинетике ФЛ дает значение, не превышающее несколько микросекунд. С другой стороны, известно, что для случая монокристаллов полупроводников время термализации неравновесных носителей заряда определяется процессами электрон-фононного взаимодействия и составляет порядка 10^{-12} – 10^{-11} s [15]. Замедление процессов термализации в случае кремниевого нанокристалла возможно, по-видимому, из-за уменьшения числа фононов,

которое, как известно, пропорционально $3(N-1)$, где N — число атомов. Заметим, что замедление на 3–4 порядка времен спин-решеточной релаксации наблюдалось в пористой кремнии с малыми размерами нанокристаллов [16]. Предположение о замедлении процесса термализации экситона в кремниевом нанокристалле малого размера хорошо согласуется с наблюдаемым ростом эффективности передачи энергии ионам Er^{3+} при уменьшении размеров нанокристалла.

Таким образом, в настоящей работе изучены люминесцентные свойства многослойных структур $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$, содержащих ионы Er^{3+} . Показано, что энергия, поглощенная в нанокристаллах Si, может с высокой эффективностью передаваться ионам Er^{3+} с последующим высвечиванием в области $1.5\ \mu\text{m}$. Высокая эффективность возбуждения эрбиевой ФЛ, на наш взгляд, может представлять практический интерес при разработке оптических усилителей и светоизлучающих устройств для диапазона $1.5\ \mu\text{m}$. Дальнейшая оптимизация технологии формирования $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ -структур, например увеличение числа слоев и концентрации ионов Er^{3+} , очевидно, будет способствовать дальнейшему увеличению эффективности выхода эрбиевой ФЛ.

Список литературы

- [1] G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Rare Earth Doped Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. MRS, Pittsburgh (1993). V. 301.
- [2] K. Iga, S. Kinoshita. Progress Technology for Semiconductors Lasers. Springer Ser. in Mater. Sci. Springer-Verlag, Berlin (1996). V. 30.
- [3] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey. J. Appl. Phys. **78**, 3874 (1995).
- [4] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M.S. Bresler, O.B. Gusev, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, I.N. Yasievich. Phys. Rev. B **56**, 9545 (1997).
- [5] E.A. Konstantinova, B.V. Kamenev, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov. J. Non-Cryst. Sol. **282**, 2–3, 321 (2001).
- [6] B.V. Kamenev, V.Yu. Timoshenko, E.A. Konstantinova, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, P.K. Kashkarov. J. Non-Cryst. Sol. **299**, 668 (2002).
- [7] B.V. Kamenev, V.I. Emel'yanov, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, Ch. Chao, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov. Appl. Phys. B **74**, 2, 151 (2002).
- [8] A.J. Kenyon, C.E. Chryssou, C.W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, N. Sharma, C.J. Humphreys. J. Appl. Phys. **91**, 367 (2002).
- [9] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi. J. Appl. Phys. **90**, 4761 (2001).
- [10] M. Schmidt, M. Zacharias, S. Richter, P. Fisher, P. Veit, J. Blasing, B. Breger. Thin Solid Film. **397**, 211 (2001).
- [11] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Appl. Phys. Lett. **80**, 661 (2002).
- [12] D.J. Lokwood, Z.H. Liu, J.M. Baribeau. Phys. Rev. Lett. **76**, 539 (1996).
- [13] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys. **82**, 909 (1997).

- [14] В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Наука, М. (1978).
- [15] С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Кротеев, В.И. Семиногов. УФН **147**, 675 (1985).
- [16] Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ПФХМ **2**, 32 (1996).