

Фотолюминесценция легированных эрбием алюмооксидных пленок со встроенными кремниевыми наночастицами

© С.К. Лазарук[¶], А.В. Мудрый*, А.В. Иванюкович*, А.А. Лешок, Д.Н. Унучек, В.А. Лабунов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 10 января 2005 г.)

Легированные эрбием алюмооксидные пленки с встроенными кремниевыми наночастицами получены магнетронным распылением композитной мишени ($\text{Al}+\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Si}$) и их последующим электрохимическим анодированием при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции пленок измеряли в диапазоне температур 4.2–300 К. Наблюдалась эффективная фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм без предварительного отжига образцов, что указывает на возможность активации ионов Er^{3+} без использования высокотемпературных операций. Алюмооксидные пленки со встроенными кремниевыми наночастицами продемонстрировали более сильную фотолюминесценцию на длине волны 1.54 мкм по сравнению с подобными пленками без кремниевых наночастиц. Этот эффект можно объяснить дополнительной накачкой эрбиевых люминесцентных центров с передачей энергии от кремниевых наночастиц.

Легированные эрбием материалы представляют значительный интерес в связи с тем, что излучение ионов Er^{3+} совпадает с минимумом оптического поглощения в стандартных кремниевых волноводах [1]. Оксид алюминия — привлекательный материал матрицы для ионов Er, так как технология его получения достаточно разработана, дешева и хорошо совместима с кремниевой. В данной работе проведено исследование люминесцентных свойств эрбийсодержащих алюмооксидных пленок со встроенными кремниевыми наночастицами. Спектры люминесценции исследуемых пленок сравнивали с результатами, ранее опубликованными в работе [2], где исследовали аналогичные пленки Al_2O_3 без кремниевых наночастиц.

Исследуемые образцы получали осаждением пленок на пластины Si(100) с помощью магнетронного распыления специально приготовленной алюминиевой мишени. Вставки Er_2O_3 и Si составляли порядка 1 и 4% общей площади распыления соответственно. Осаждение проводили при анодном смещении 400 В и токе 0.7 А в атмосфере аргона при давлении 0.1 Па. Толщина осажденных пленок была 0.7 мкм. Затем пленки подвергали анодированию в 2%-м водном растворе H_2SO_4 при плотности тока 20 мА/см² в течение 10 мин с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой при комнатной температуре. В результате были сформированы пленки пористого оксида алюминия толщиной 1 мкм. Элементный состав пленок определяли методами вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) (Cameca IMS-4f) и Оже (PHI-660 Perkin Elmer) при послойном стравливании исследуемых материалов. Сформированные для исследований образцы разделили на три группы. Образцы первой и второй групп подвергали отжигу в диапазоне температур 100–1200 °С в течение 15 мин в вакууме и на воздухе соответственно. Измерения люминесцентных свойств образцов третьей группы проводили без отжига.

Анализ фотолюминесценции образцов всех трех групп проводили при температурах 300, 78 и 4.2 К. Для оптической накачки образцов использовали ксеноновую лампу. Другие детали измерений фотолюминесценции можно найти в работе [3].

Результаты оже-анализа сформированных анодных пленок показали однородное распределение атомов кремния по толщине (рис. 1). Процентное содержание кремния составило 2 ат%. Как было показано нами ранее [4], при анодном окислении алюминиево-кремниевое сплава из-за разной скорости анодного окисления алюминия (1 нм/В) и кремния (0.2 нм/В) большая часть кремниевых атомов остается в неокисленном состоянии. Эта разница и обеспечивает формирование кремниевых наночастиц в алюмооксидной матрице. На рис. 1 не показано распределение атомов эрбия из-за ограничения

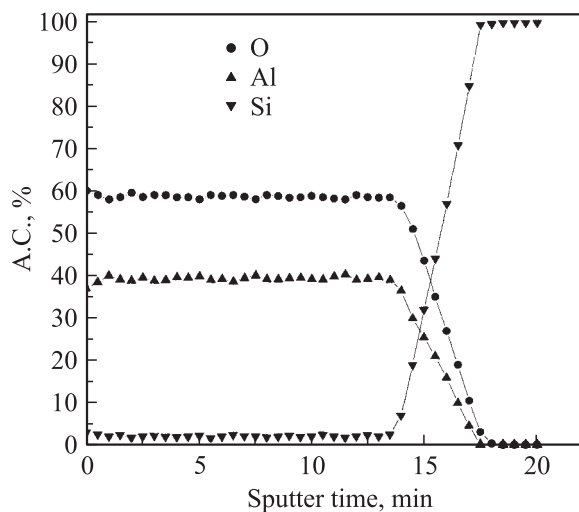


Рис. 1. Распределение элементов (Al, Si, O) в алюмооксидной пленке со встроенными кремниевыми наночастицами. Результаты оже-анализа.

[¶] E-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

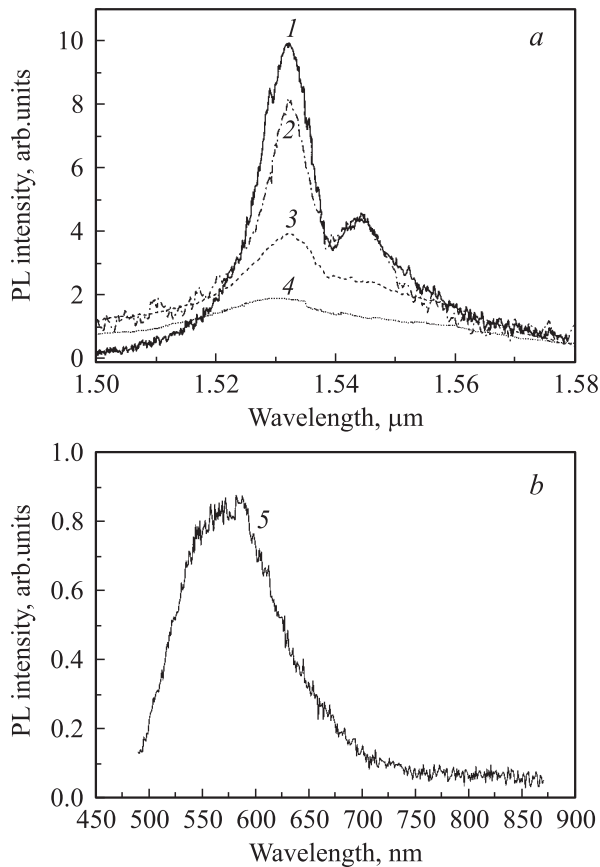


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции легированных эрбием алюмооксидных пленок: *a* — в инфракрасной области, *b* — в видимом диапазоне. 1–3, 5 — пленки со встроенными наночастицами Si; 4 — без кремниевых наночастиц, данные работы [2]. Температура измерений, К: 1 — 4,2, 2 — 78, 3–5 — 300.

разрешающей способности оже-анализа. Поэтому процентное содержание атомов эрбия было определено с помощью анализа данных ВИМС и составило 0,2 ат%.

Легированные эрбием алюмооксидные пленки со встроенными кремниевыми наночастицами демонстрируют сразу после анодирования эффективную фотолюминесценцию (ФЛ) на длине волны 1,54 мкм, т.е. для оптической активации атомов Er не требуется операцией высокотемпературного отжига. Спектры фотолюминесценции сформированных пленок в области 1,54 мкм, измеренные при температурах 4,2, 78 и 300 К, и спектр фотолюминесценции аналогичной пленки без кремниевых наночастиц из работы [2] представлены на рис. 2, *a*. Форма и расположение максимума характерны для внутренних $4f$ -переходов электронов в Er^{3+} , и их детальное обсуждение можно найти в [2]. Интегральная интенсивность люминесценции легированных эрбием пленок Al_2O_3 со встроенными наночастицами кремния оказалась в 2–3 раза больше, чем в пленках без кремниевых наночастиц. На рис. 2, *b* представлен спектр фотолюминесценции кремниевых наночастиц в алюмо-

оксидной матрице. Пик фотолюминесценции находится в желто-оранжевой области видимого диапазона.

Анодный оксид алюминия состоит из поликристаллической фазы γ' - Al_2O_3 [5], характеризующейся высокой неидеальностью решетки. Это приводит к возникновению примесных уровней, связанных с неоднородностью состава и дефектами структуры материала. Для анион-дефектной диэлектрической матрицы оксида алюминия характерно наличие так называемых цветных центров или F -центров, которые представляют собой кислородные вакансии, захватившие два электрона [6].

Оптическое возбуждение F -центра производится фотонами с энергиями ультрафиолетового диапазона. Возбужденный F -центр релаксирует в стационарное состояние с излучением фотона с энергией в видимом диапазоне [7]. Измерения фотолюминесценции образцов анодного оксида алюминия, легированного Er, со встроенными наночастицами кремния, показали наличие широкой интенсивной полосы излучения с максимумом энергии, соответствующим переходу из первого возбужденного состояния F -центра в стационарное. Высвобождаемой при релаксации F -центра энергии достаточно для перевода в возбужденное состояние внутреннего $4f$ -электрона иона Er^{3+} .

Кремниевые наночастицы, встроенные в алюмооксидные пленки, имеют широкую полосу поглощения [8], что способствует более эффективному поглощению света алюмооксидными пленками и генерации экситонов, энергия которых зависит от размеров нанокристаллов. Энергии, высвобождаемой при электрон-дырочной рекомбинации в наноразмерной частице кремния, достаточно для перевода иона Er^{3+} в возбужденное состояние [9]. Экситоны могут рекомбинировать излучательно или в случае, когда ион Er^{3+} находится непосредственно вблизи нанокристалла — безызлучательно, переводя ион Er^{3+} в одно из возможных возбужденных состояний. Избыточная энергия в процессе оже-рекомбинации поглощается свободными электронами или фононами [10]. В этом процессе эффективное сечение поглощения ионов Er^{3+} увеличивается на несколько порядков по сравнению с прямым поглощением Er^{3+} в матрице диэлектрика. Схема возбуждения иона Er^{3+} представлена на рис. 3.

Интенсивность фотолюминесценции в зависимости от температуры отжига в течение 15 мин в вакууме и на воздухе показана на рис. 4. Интенсивность люминесценции уменьшается в диапазоне температур 200–500 °С с последующим восстановлением в диапазоне температур 500–800 °С.

Как известно, люминесценция эрбия на длине волны 1,54 мкм наблюдается в кислородном окружении трехвалентных ионов Er^{3+} [1]. Поэтому в материалах, легированных эрбием и кислородом методом ионной имплантации, люминесценцию можно наблюдать только после высокотемпературного отжига, приводящего к рекристаллизации аморфного материала и упорядочиванию кислородного окружения атомов эрбия [11].

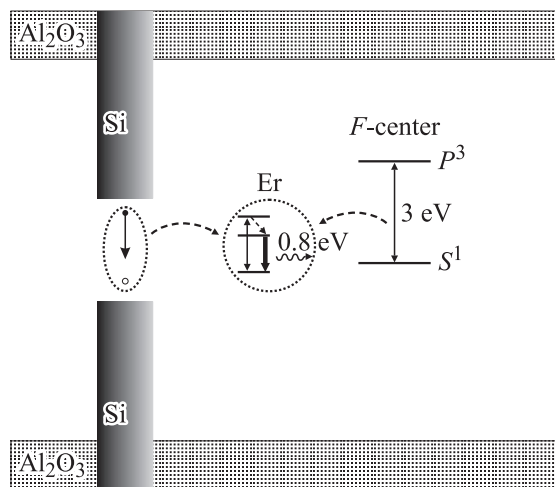


Рис. 3. Схема возбуждения иона Er^{3+} в алюмооксидной матрице со встроенными кремниевыми наночастицами.

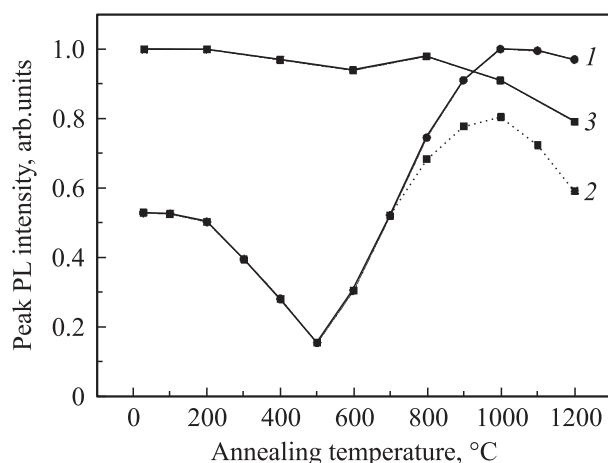


Рис. 4. Интенсивность пиков фотолюминесценции исследуемых пленок при комнатной температуре в зависимости от температуры отжига: 1 — максимум на длине волны 1.54 мкм, отжиг на воздухе; 2 — максимум на длине волны 1.54 мкм, отжиг в вакууме; 3 — максимум на длине волны 580 нм, отжиг на воздухе.

Мы наблюдали характерную люминесценцию эрбия в алюмооксидных пленках, легированных эрбием, без операции высокотемпературного отжига. Это позволяет предположить, что при электрохимическом анодном окислении вокруг атомов эрбия формируется кислородное окружение, аналогичное тому, что образуется при высокотемпературных процессах.

Структурной особенностью свежеприготовленного оксида алюминия по сравнению с отожженными образцами является более высокая концентрация OH-групп [5]. Именно эти группы отвечают за оптическую активацию атомов эрбия, о чем свидетельствует наблюдаемая нами люминесценция эрбия при температурах отжига до 200°C. Дальнейший отжиг оксида алюминия в ин-

тервале температур 200–500°C приводит к изменению структурной организации этого материала. При этом водород диффундирует из алюмооксидных пленок [5], разрушая кислородное окружение атомов эрбия, что приводит к уменьшению интенсивности фотолюминесценции. При температурах отжига от 500°C и более начинается формирование оптически активных кластеров Er–O и соответствующее восстановление интенсивности фотолюминесценции.

Пленки, отожженные при температуре более 800°C на воздухе, демонстрируют большую фотолюминесценцию, чем после отжига в вакууме. Это является следствием формирования большего количества оптически активных кластеров Er–O. Тогда уменьшение интенсивности фотолюминесценции после 1000°C можно объяснить разрывом Er–O-связей. Кремниевые наночастицы при исследуемых отжигах вплоть до 1000°C демонстрируют стабильность фотолюминесценции в видимом диапазоне. Однако при температурах отжига более 1000°C наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции, что может быть объяснено термическим окислением кремния и сокращением количества кремниевых наночастиц.

Мы продемонстрировали, что введение кремниевых наночастиц в пленки анодного алюминия, легированного эрбием, усиливает люминесценцию на длине волны 1.54 мкм. При этом люминесценция оптически активных центров эрбия наблюдалась в свежеприготовленных образцах без высокотемпературной обработки. Разработанный метод может быть использован для изготовления волноводных усилителей на длине волны 1.54 мкм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ИНТАС, договор № 03-51-6486.

Список литературы

- [1] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1 (1997).
- [2] S.K. Lazarouk, A.V. Mudryi, V.E. Borisenko. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2272 (1998).
- [3] V.D. Tkachev, A.V. Mudryi, N.S. Minaev. *Phys. Status Solidi A*, **81**, 313 (1984).
- [4] С.К. Лазарук, А.А. Лешок, В.Е. Борисенко. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **67** (2), 178 (2003).
- [5] L. Young. *Anodic Oxide Films* (N.Y., Academic, 1971).
- [6] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **91**, 258 (1994).
- [7] В.С. Кортов, И.И. Мильман, С.В. Никифоров, В.Е. Пеленев. *ФТТ*, **45**, 1202 (2003).
- [8] P.D.J. Calcott. *Properties of Porous Silicon* (London, INSPEC, 1997) p. 204.
- [9] Y.H. Xie, E.A. Fitzgerald, Y.J. Mii. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3223 (1991).
- [10] I.N. Yassievich, A.S. Moskalenko, O.B. Gusev, M.S. Bresler. *Towards the First Silicon Laser* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2003).
- [11] G.N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J.W.M. van Uffelen, Y.S. Oei, M.K. Smit. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3065 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

Er-doped anodic alumina films with embedded Si nanoparticles

S.K. Lazarouk, A.K. Mudryi,* A.U. Ivaniukovich,*
A.A. Leshok, D.M. Unuchak, V.A. Labunov

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belorussia
Institute of Solid State and Semiconductors Physics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220072 Minsk, Belorussia

Abstract Er-doped Al_2O_3 films with Si nanoparticles have been fabricated by magnetron sputtering a composite target ($\text{Al}+\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Si}$) and its subsequent electrochemical anodization at room temperature. Photoluminescence spectra of the films were recorded in the temperature range of 4.2–300 K. Anodic alumina films with embedded Si nanoparticles demonstrated photoluminescence at $1.54\ \mu\text{m}$ to be more stronger in comparison with the similar films without Si nanoparticles. Effective photoluminescence at $1.54\ \mu\text{m}$ was observed without previous annealing. This fact point to possibility of Er^{3+} ion activation in a room temperature condition. This effect can be explained by additional pumping of Er related luminescent centers via Si nanoparticle energy.