

# Особенности фотолюминесценции ионов эрбия в структурах с кремниевыми нанокристаллами

© Д.М. Жигунов<sup>¶</sup>, О.А. Шалыгина, С.А. Тетеруков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, М. Zacharias\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет).

119992 Москва, Россия

\* Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,

06120 Halle, Germany

(Получена 1 февраля 2006 г. Принята к печати 13 февраля 2006 г.)

Исследованы фотолюминесцентные свойства легированных эрбием слоев диоксида кремния, содержащих кремниевые нанокристаллы со средними размерами от 1.5 до 4.5 нм. Установлено, что интенсивность и среднее время жизни фотолюминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  зависят от размеров нанокристаллов, интенсивности оптической накачки и температуры. Полученные результаты объясняются как влиянием локального окружения ионов  $\text{Er}^{3+}$ , так и проявлением процессов безызлучательного девозбуждения ионов вследствие обратной передачи энергии в твердотельную матрицу и оже-процесса.

PACS: 78.55.Ap, 78.67.Bf, 61.72.Tt

## 1. Введение

Кремниевые нанокристаллы (*nc-Si*), как известно, являются эффективными активаторами фотолюминесценции (ФЛ) ионов редкоземельных элементов [1]. Среди последних ионы эрбия представляют особый практический интерес, поскольку излучательные переходы  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  во внутренней  $4f$  оболочке иона приводят к излучению света на длине волны 1.53 мкм, что соответствует максимуму пропускания оптоволоконных линий связи. Кроме того, структуры на основе кремния, легированного эрбием, являются перспективными для создания светоизлучающих устройств (усилителей и лазеров), совместимых со стандартной кремниевой технологией [2]. С точки зрения получения оптического усиления в легированных эрбием структурах значительную роль играет среднее время жизни 1-го возбужденного состояния иона  $\text{Er}^{3+}$  (или, другими словами, среднее время жизни ФЛ на 1.53 мкм). Известно, что в прозрачных диэлектрических матрицах, например, в стеклах, эта величина может меняться в пределах от 1 до 10 мс [3].

В наших предыдущих работах было проведено детальное исследование ФЛ свойств легированных эрбием структур кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния (*nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er*) [4–6]. Была обнаружена исключительно высокая эффективность передачи энергии от экситонов в *nc-Si* к расположенным в окружающем оксиде ионам  $\text{Er}^{3+}$ , что указывает на перспективность использования структур *nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er* в светоизлучающей оптоэлектронике. Однако недостаточно изученным остался вопрос о влиянии условий возбуждения на среднее время жизни ФЛ в подобных структурах. В настоящей работе исследовано влияние интенсивной оптической накачки и температуры на среднее время жизни и интенсивность ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в структурах *nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er* с различными размерами нанокристаллов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Многослойные структуры *nc-Si/SiO<sub>2</sub>* были изготовлены методом реактивного распыления мишени SiO в вакууме или при определенном давлении кислорода [7]. При этом на подложку кристаллического кремния последовательно наносились слои SiO и SiO<sub>2</sub>. Толщина слоев SiO варьировались от 2 до 6 нм, толщина слоя SiO<sub>2</sub> составляла 4 нм. Последующий термический отжиг при температуре 1100°C в атмосфере азота приводил к формированию кремниевых нанокристаллов с размерами  $d$  от 1.5 до 4.5 нм в оксиде кремния ( $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ ), что подтверждается данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракции [7,8]. Дисперсия размеров нанокристаллов  $\delta d$  составляла около 0.5 нм. После приготовления образцы имплантировались ионами  $\text{Er}^{3+}$  (энергия 300 кэВ, доза  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) с последующим отжигом возникших радиационных дефектов при температуре  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. По оценкам, средняя концентрация эрбия в приготовленных образцах *nc-Si/SiO<sub>2</sub>:Er* составляла  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В тех же условиях были приготовлены однородные слои SiO<sub>2</sub>:Er, не содержащие кремниевых нанокристаллов, которые использовались для сравнительных экспериментов.

Для возбуждения ФЛ использовалось излучение квазинепрерывного лазера на парах меди ( $\hbar\omega_1 = 2.4 \text{ эВ}$ ,  $\hbar\omega_2 = 2.1 \text{ эВ}$ ,  $\tau \approx 20 \text{ нс}$ ,  $E \leq 10 \text{ мкДж}$ ,  $\nu \approx 12 \text{ кГц}$ ). Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 1.5–3 мм.

Спектры и кинетики ФЛ, полученные с помощью автоматизированного спектрометра МДР-12, регистрировались InGaAs-фотодиодом. После измерения спектры корректировались на спектральный отклик системы. Спектральное разрешение при выполнении экспериментов составляло 4 нм, постоянная времени InGaAs-фотодиода — 0.2 мс. Эксперименты проводились в диапазоне температур 10–300 К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла DE-204N (Advanced Research Systems).

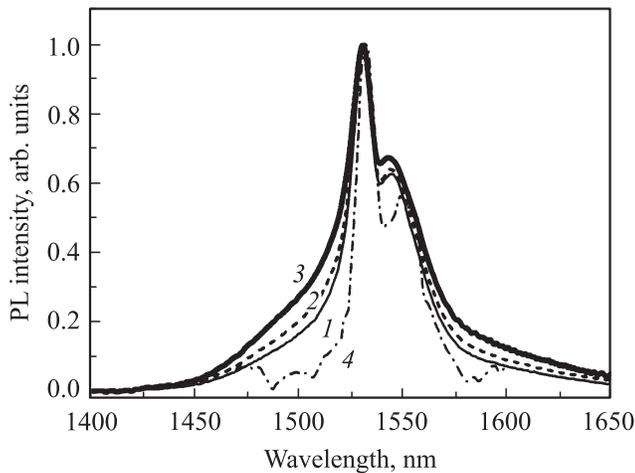
<sup>¶</sup> E-mail: zhigunov@vega.phys.msu.ru

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

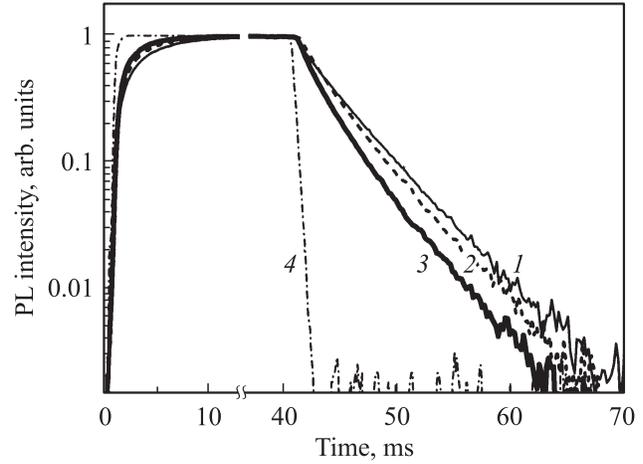
#### 3.1. Зависимость ФЛ от размеров нанокристаллов

Проведенные эксперименты показали, что структуры  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  при комнатной температуре обладают интенсивной ФЛ с максимумом около 1.53 мкм. В то же время интенсивность ФЛ образцов  $\text{SiO}_2\text{:Er}$  была на 3–4 порядка ниже. Этот результат находится в согласии с хорошо известным механизмом возбуждения эрбиевой ФЛ посредством передачи энергии от экситонов, генерируемых фотонами накачки в  $nc\text{-Si}$  [1]. В свою очередь прямое возбуждение  $\text{Er}^{3+}$  даже в случае использования резонансной накачки менее эффективно из-за малого сечения поглощения света ионами  $\sigma \approx 10^{-19} \text{ см}^2$  (по сравнению с величиной эффективного сечения поглощения света ионами при наличии нанокристаллов  $\sigma_{\text{eff}} \approx 10^{-16} \text{ см}^2$ ) [9].

На рис. 1 представлены нормированные спектры ФЛ структур  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  с различными размерами  $d$  кремниевых нанокристаллов. Видно, что с ростом размеров нанокристаллов происходит уширение спектра ФЛ, в то время как наименьшей шириной спектра ФЛ обладают образцы однородного диоксида кремния, легированного эрбием. Как показано в работе [10], уширение спектра ФЛ можно объяснить дополнительным расщеплением уровней  $\text{Er}^{3+}$ , вызванным электрическим полем зарядов изображения, наводимых на границе раздела слоев диоксида кремния и кремниевых нанокристаллов. Увеличение размеров  $nc\text{-Si}$  приводит к большему контрасту диэлектрической проницаемости на границе  $nc\text{-Si/SiO}_2$ , а следовательно, к большей величине электрического поля, создаваемого зарядами изображения. В результате увеличивается величина расщепления уровней  $\text{Er}^{3+}$  и, следовательно, ширина спектра ФЛ. Следует отметить, что влияние дополнительных полей резко падает при удалении иона от границы  $nc\text{-Si/SiO}_2$  [10].



**Рис. 1.** Нормированные спектры ФЛ структур  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  с размерами нанокристаллов  $d$ , нм: 1 — 1.5, 2 — 3, 3 — 4.5. Кривая 4 соответствует образцу  $\text{SiO}_2\text{:Er}$  ( $d = 0$ ).  $T = 300 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Кинетика ФЛ структур  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  с  $d$ , нм: 1 — 1.5, 2 — 3, 3 — 4.5 при возбуждении лазерным излучением длительностью 40 мс.  $T = 300 \text{ K}$ .

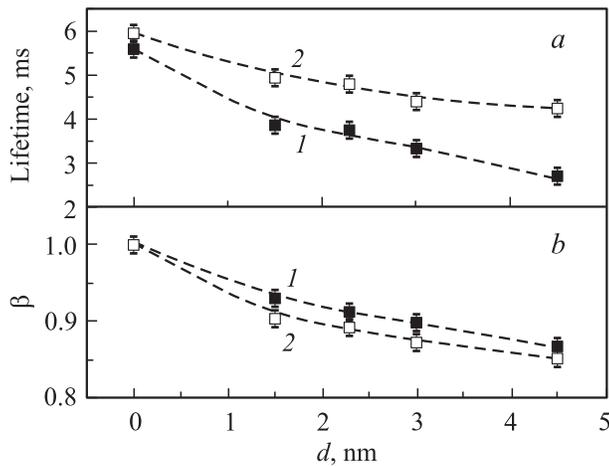
На рис. 2 показаны кинетики ФЛ исследуемых структур и импульс возбуждения квазинепрерывного лазера на парах меди, прерываемого механическим образом. Спад ФЛ хорошо описывается так называемой „растянутой“ экспонентой:

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

где  $\tau$  — среднее время жизни ФЛ,  $\beta$  — параметр неэкспоненциальности.

Зависимость типа (1) обычно наблюдается для неупорядоченных твердотельных систем, характеризующихся дисперсией значений времен рекомбинации, например, для аморфного [11] и пористого кремния [12]. В нашем случае разброс времен жизни ФЛ может быть обусловлен разной удаленностью ионов  $\text{Er}^{3+}$  от кремниевых нанокристаллов. При этом ионы, близко расположенные к  $nc\text{-Si}$ , будут испытывать более сильное влияние поля, обусловленного зарядами изображения, наводимыми на границе раздела  $nc\text{-Si}$  и  $\text{SiO}_2$ , в результате чего их собственные излучательные времена будут короче, чем у ионов, более удаленных от  $nc\text{-Si}$ .

Дисперсия значений времен жизни ФЛ будет тем больше, чем больше контраст диэлектрической проницаемости на границе  $nc\text{-Si/SiO}_2$ , что имеет место для структур с большими размерами  $nc\text{-Si}$ . При этом спад кинетики ФЛ будет характеризоваться меньшим параметром неэкспоненциальности. Одновременно с этим при увеличении  $d$  среднее время жизни ФЛ может уменьшаться в связи с возрастанием влияния дополнительных электрических полей на энергетическую структуру уровней  $\text{Er}^{3+}$  [10]. Другая возможная причина уменьшения  $\tau$  — увеличение эффективности безызлучательного девозбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  при их взаимодействии с нанокристаллами большего размера. Предложенные рассуждения подтверждаются результатами аппроксимации экспериментальных кинетик ФЛ, представленными на рис. 3. Видно, что наибольшие значения



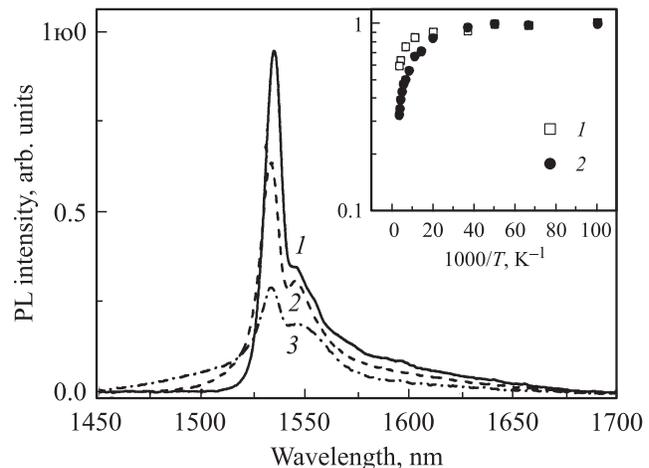
**Рис. 3.** *a, b* — зависимость среднего времени жизни (*a*) и параметра неэкспоненциальности (*b*) ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в структурах  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  от размеров нанокристаллов при температурах  $T, \text{K}$ : 1 — 300, 2 — 10. Точка  $d = 0$  соответствует образцу  $\text{SiO}_2:\text{Er}$ . Линии проведены для наглядности.

$\tau$  и  $\beta$  характерны для однородных слоев  $\text{SiO}_2:\text{Er}$ . В то же время для структур  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  наблюдается укорочение среднего времени жизни ФЛ и уменьшение параметра неэкспоненциальности с увеличением размеров нанокристаллов. Эффект укорочения  $\tau$  более заметен при комнатной температуре (зависимость 1), тогда как при  $T = 10 \text{ K}$  (зависимость 2), когда подавлены безызлучательные каналы релаксации энергии, изменение среднего времени жизни возможно только в результате воздействия дополнительных электрических полей на излучательные переходы в  $\text{Er}^{3+}$ . Отметим, что увеличение среднего времени жизни для всех исследуемых структур при понижении температуры может быть объяснено уменьшением вклада процессов безызлучательного девозбуждения ионов, что будет подробно рассмотрено далее.

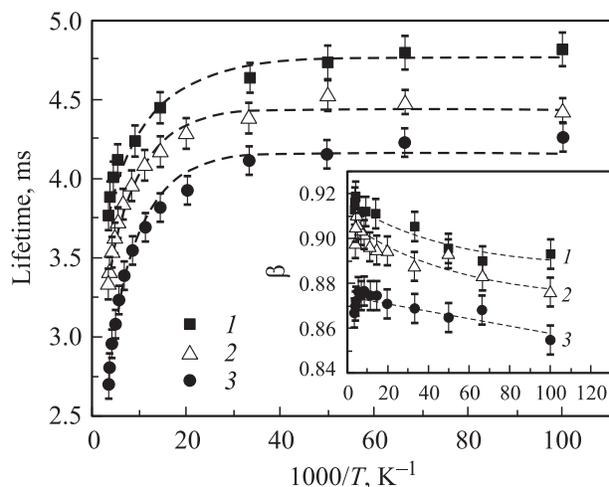
### 3.2. Температурная зависимость ФЛ

На рис. 4 представлены спектры ФЛ образца с  $d = 3 \text{ nm}$  при различных температурах. Видно, что с уменьшением температуры происходит рост интенсивности ФЛ в максимуме и подавление коротковолнового крыла спектра. Полный выход ФЛ, представляющий собой интеграл интенсивности в спектральном диапазоне от 1450 до 1700 нм, увеличивается в  $\sim 2$  раза при уменьшении температуры от 300 до 10 К. Интенсивность ФЛ на 1.53 мкм возрастает при этом в  $\sim 3$  раза (вставка на рис. 4). Данные зависимости от температуры являются характерными для всех образцов и свидетельствуют о достаточно хорошей температурной стабильности ФЛ структур  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  по сравнению, например, со структурами монокристаллического кремния, легированного эрбием [1,2].

Температурные зависимости среднего времени жизни ФЛ и параметра неэкспоненциальности  $\beta$  для структур с различным  $d$  представлены на рис. 5. При понижении температуры для всех образцов наблюдался рост времени жизни, что объясняется уменьшением вероятности безызлучательной деактивации ионов, вызванной, например, передачей энергии от  $\text{Er}^{3+}$  обратно к нанокристаллам или к локальным центрам. Стоит заметить, что для образцов с размерами  $nc\text{-Si}$   $d = 4.5 \text{ nm}$  происходило более сильное укорочение времени жизни ФЛ при повышении температуры от 10 до 300 К (в 1.6 раза), чем для образцов с  $d = 1.5 \text{ nm}$  (в 1.2 раза). Это находится в согласии с высказанным ранее предположением о возрастании безызлучательного девозбуждения  $\text{Er}^{3+}$  с увеличением размеров  $nc\text{-Si}$ . Этот факт можно



**Рис. 4.** Спектры ФЛ образца  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  с  $d = 3 \text{ nm}$  при температурах  $T, \text{K}$ : 1 — 10, 2 — 90, 3 — 300. На вставке — зависимость интегральной по спектру (кривая 1) и максимальной (кривая 2) интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  от температуры.



**Рис. 5.** Температурные зависимости среднего времени жизни ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в структурах  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  с различными размерами нанокристаллов  $d, \text{nm}$ : 1 — 2.3, 2 — 3, 3 — 4.5. На вставке — температурные зависимости параметра неэкспоненциальности  $\beta$ . Линии проведены для наглядности.

объяснить увеличением вероятности обратной передачи энергии от  $\text{Er}^{3+}$  к нанокристаллам вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны и увеличения плотности энергетических уровней в *nc-Si* при увеличении *d*. Незначительное уменьшение  $\beta$  при понижении температуры можно объяснить возбуждением все большего количества ионов, в результате чего разброс времен жизни растет, что приводит к уменьшению параметра неэкспоненциальности (вставка на рис. 5).

### 3.3. ФЛ при интенсивной оптической накачке

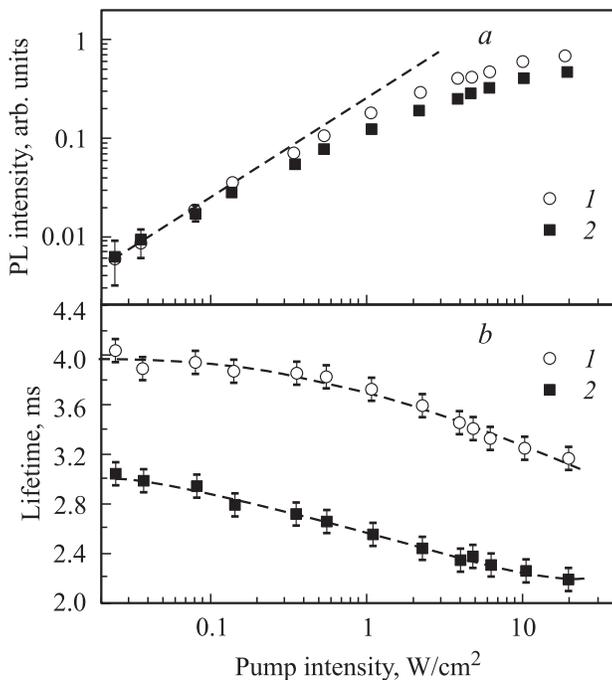
На рис. 6 представлены зависимости интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  (*a*) и времени жизни  $\tau$  (*b*) от интенсивности накачки для образцов с  $d = 1.5$  нм (кривая 1) и  $d = 4.5$  нм (кривая 2). Начало укорочения  $\tau$  для обоих образцов наблюдается при тех же интенсивностях возбуждения, при которых зависимость интенсивности ФЛ от накачки становится сублинейной. Понижение температуры, в свою очередь, приводило к уменьшению интенсивности возбуждающего излучения, соответствующей началу укорочения времени жизни ФЛ и началу сублинейного участка зависимости интенсивности ФЛ от накачки для всех образцов.

Сокращение времени жизни ФЛ можно объяснить следующими механизмами девозбуждения  $\text{Er}^{3+}$ : 1) обратная передача энергии от возбужденного иона к нанокристаллу с рождением в последнем экситона; 2) процесс, в результате которого энергия возбужденного

иона передается экситону в нанокристалле с переводом последнего на более высокий энергетический уровень (оже-девозбуждение); 3) кооперативная апконверсия в системе ионов; 4) передача энергии от  $\text{Er}^{3+}$  к локальным центрам [9]. Действительно, с увеличением концентрации возбужденных ионов растет вероятность их девозбуждения любым из указанных способов. Стоит отметить, что сокращение времени жизни ФЛ при увеличении интенсивности накачки наблюдалось также при низких температурах и в образцах с меньшей концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Последний факт свидетельствует, что механизм кооперативной апконверсии не является определяющим для данного эффекта. Наиболее вероятной причиной уменьшения  $\tau$  и отклонения от линейности зависимости интенсивности ФЛ в условиях сильной оптической накачки является, с нашей точки зрения, оже-девозбуждение. Этот процесс более эффективен именно при высоких уровнях возбуждения, когда повышается вероятность повторного рождения экситона в нанокристалле после передачи им энергии к  $\text{Er}^{3+}$ , в то время пока ион все еще находится в возбужденном состоянии. С другой стороны, оже-процесс начинает проявляться тем раньше, чем эффективнее происходит возбуждение ионов, что реализуется в образцах с нанокристаллами большего размера ввиду большего сечения поглощения света в них. Этим можно объяснить то, что начало сублинейной зависимости интенсивности ФЛ от накачки для образца с  $d = 4.5$  нм, а также укорочение  $\tau$  наблюдаются при меньшей интенсивности возбуждения, чем для образца с  $d = 1.5$  нм. Очевидно, что рассмотренный выше оже-процесс будет более вероятным при увеличении времени жизни экситона в *nc-Si*, например, при низких температурах, когда экситоны переходят в долгоживущее триплетное состояние [13]. Этот вывод согласуется с отмеченным выше влиянием температуры на зависимость времени жизни и интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  от накачки.

### 4. Заключение

Исследованы спектры и кинетики ФЛ легированных эрбием структур, содержащих кремниевые нанокристаллы в матрице диоксида кремния. Было обнаружено, что время жизни ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  уменьшается с ростом размеров кремниевых нанокристаллов. Этот факт объясняется как влиянием дополнительного поля, создаваемого зарядами изображения, индуцированными на границе *nc-Si/SiO<sub>2</sub>*, так и увеличением вероятности обратной передачи энергии от ионов в твердотельную матрицу. С ростом уровня возбуждения зависимость интенсивности ФЛ от накачки отклонялась от линейной, что сопровождалось уменьшением времени жизни ФЛ. Наиболее вероятной причиной этого, с нашей точки зрения, является оже-девозбуждение ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Проведенные исследования могут способствовать оптимизации структур *nc-Si/SiO<sub>2</sub>* : Er при создании на их основе оптических усилителей и лазеров.



**Рис. 6.** *a, b* — зависимость интенсивности (*a*) и времени жизни (*b*) ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  от интенсивности накачки в структурах *nc-Si/SiO<sub>2</sub>* : Er с *d*, нм: 1 — 1.5, 2 — 4.5. *T* = 300 К. Линия на рисунке *a* соответствует линейной зависимости, линии на рисунке *b* проведены для наглядности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-02-16647, 05-02-16735-а, 04-02-08083 офи\_а), Министерства образования и науки РФ (грант № 1.1.211) и INTAS (проект № 03-51-6486) с использованием оборудования ЦКП физического факультета МГУ.

## Список литературы

- [1] G. Franzo, V. Vinciguerra, F. Priolo. Appl. Phys. A, **69** (1), 3 (1999).
- [2] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. MRS Bulletin, **23** (4), 25 (1998).
- [3] A. Polman. J. Appl. Phys., **82** (1), 1 (1997).
- [4] П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, В.Ю. Тимошенко, М. Schmidt, J. Heitmann, M. Zacharias. ФТТ, **46** (1), 105 (2004).
- [5] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, B.V. Kamenev, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett., **84** (14), 2512 (2004).
- [6] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, O.A. Shalygina, B.V. Kamenev, D.M. Zhigunov, S.A. Teterukov, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. J. Appl. Phys., **96** (4), 2254 (2004).
- [7] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Appl. Phys. Lett., **80** (4), 661 (2002).
- [8] M. Zacharias, P. Streitenberger. Phys. Rev. B, **62** (12), 8391 (2000).
- [9] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro. Phys. Rev. B, **67**, 245 301 (2003).
- [10] С.А. Тетеруков, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТТ, **47** (1), 102 (2005).
- [11] B.V. Kamenev, V.I. Emel'yanov, E.A. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, C. Chao, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov. Appl. Phys. B, **74** (2), 151 (2002).
- [12] P. Maly, F. Trojanek, J. Kudma, A. Hospodkova, S. Banas, V. Kohlova, J. Valenta, I. Pelant. Phys. Rev. B, **54** (11), 7929 (1996).
- [13] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

## Peculiarities of erbium ion photoluminescence in structures with silicon nanocrystals

*D.M. Zhigunov, O.A. Shalygina, S.A. Teterukov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, M. Zacharias\**

Moscow State M.V. Lomonosov University,  
Faculty of Physics,  
119992 Moscow, Russia  
\* Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,  
Weinberg 2,  
06120 Halle, Germany

**Abstract** Photoluminescence properties of erbium doped silicon dioxide layers containing silicon nanocrystals with a mean size from 1.5 to 4.5 nm have been investigated. It has been established that the intensity and mean lifetimes of  $\text{Er}^{3+}$  depend on the photoluminescence, the nanocrystal size, the optical pump intensity and temperature. The results obtained are explained by the influence of local environment of the  $\text{Er}^{3+}$  ions as well as by a nonradiative deexcitation of the ions due to the energy back transfer and the Auger-process.