

# Механизмы возбуждения и температурного гашения люминесценции ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии

© М.С. Бреслер, Т. Грегоркевич\*, О.Б. Гусев, Н.А. Соболев, Е.И. Теруков, И.Н. Ясиевич, Б.П. Захарченя

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

\*Амстердамский университет,  
Амстердам, Нидерланды

E-mail: mikhail.bresler@pop.ioffe.rssi.ru

Дан краткий обзор механизмов возбуждения ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии и процессов, определяющих температурное гашение эрбиевой люминесценции в этих материалах, как на основании оригинальных результатов, полученных авторами данной работы, так и на основании данных, изложенных в литературе.

Большой интерес к исследованию люминесценции кристаллического кремния, легированного эрбием, возникший в последние годы [1,2], вызван тем, что длина волны  $1.54 \mu\text{m}$  излучения иона эрбия, обусловленного переходами из первого возбужденного состояния  ${}^4I_{13/2}$  в основное  ${}^4I_{15/2}$ , совпадает с длиной волны, соответствующей минимуму потерь в кварцевых волоконно-оптических линиях связи. Поэтому кремний, легированный эрбием, является перспективным для создания нового типа оптоэлектронных приборов.

Эффективность оптоэлектронных приборов на основе полупроводниковой матрицы, легированной эрбием, будет определяться в первую очередь эффективностью передачи энергии от носителей заряда матрицы во внутреннюю  $4f$ -оболочку иона эрбия. Такая передача энергии в полупроводнике происходит за счет кулоновского взаимодействия между свободными носителями заряда (электронами и дырками) и сильно локализованными  $4f$ -электронами, основное состояние которых находится ниже дна валентной зоны примерно на  $10 \text{ eV}$ . В принципе возможны два механизма электронного возбуждения ионов эрбия [3]: оже-рекомбинация электронно-дырочной пары, при которой энергия передается  $4f$ -электрону иона эрбия, и ударное возбуждение ионов горячими носителями с энергией, превышающей энергию первого возбужденного состояния иона эрбия ( $\approx 0.8 \text{ eV}$ ).

## 1. Возбуждение и девозбуждение эрбия в кристаллическом кремнии

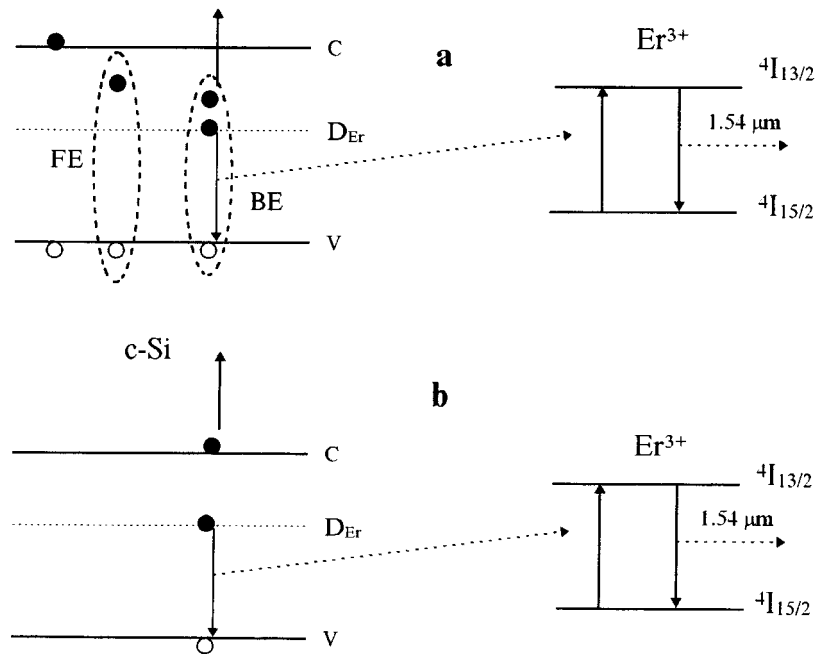
Экспериментально установлено, что эрбиевая люминесценция в кремнии значительно усиливается, если одновременно с эрбием в кремний имплантируется кислород с концентрацией, превышающей концентрацию эрбия на порядок. В этом случае образуется комплекс из эрбия, окруженного кислородом, которому соответствует донорный уровень с энергией связи  $E_D = 150\text{--}200 \text{ meV}$ .

При поглощении света (в относительно слабо легированном эрбием ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) и кислородом кремнии) образуются свободные экситоны, времена жизни которых

в кристаллическом кремнии порядка  $10 \mu\text{s}$ . Свободный экситон имеет большую вероятность быть захваченным на нейтральный донорный центр, образованный эрбиевым комплексом. Оже-возбуждение  $4f$ -оболочки иона эрбия  $\text{Er}^{3+}$  происходит при рекомбинации связанного экситона; избыток энергии передается электрону, уже находившемуся на нейтральном донорном центре, в результате чего он выбрасывается в зону проводимости (рис. 1, *a*). Этот механизм был предложен авторами настоящей работы [4,5], которые наблюдали заметное увеличение экситонной люминесценции с увеличением уровня накачки, только когда эрбиевая люминесценция насыщалась (рис. 2). Температурный ход интенсивности эрбиевой люминесценции имеет два участка с разными наклонами: низкотемпературный наклон описывает ослабление эрбиевой люминесценции в результате отрыва связанного экситона от эрбиевого комплекса (энергия связи  $15 \text{ meV}$ ), высокотемпературный наклон обусловлен термической ионизацией нейтрального донорного центра с энергией ионизации  $\sim 150\text{--}200 \text{ meV}$  (рис. 3).

В более сильно легированном эрбием ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) и кислородом кремнии возбуждение эрбия происходит при оже-рекомбинации электрона, захваченного на донорный уровень эрбиевого комплекса, с дыркой, находящейся в валентной зоне. В этом оже-процессе избыточная энергия передается локальным фононам эрбиевого центра или третьему телу (электрону или дырке), если оно находится на небольшом расстоянии от эрбиевого центра (рис. 1, *b*). Характерная энергия температурного гашения эрбиевой люминесценции для этого механизма такая же, как и для экситонного  $\sim 150 \text{ meV}$ , из-за термической ионизации донорного уровня. Можно ожидать, что вероятность такого процесса вследствие взаимодействия с фононами окажется меньше, чем вероятность перехода за счет экситонов, и имеются экспериментальные данные, подтверждающие такой вывод.

Ударное возбуждение ионов эрбия горячими электронами при обратном смещении на  $p$ - $n$ -переходе было успешно реализовано в работах [6,7]. Такой  $p$ - $n$ -переход в кристаллическом кремнии получается при легировании его эрбием и кислородом ( $n$ -область) и бором

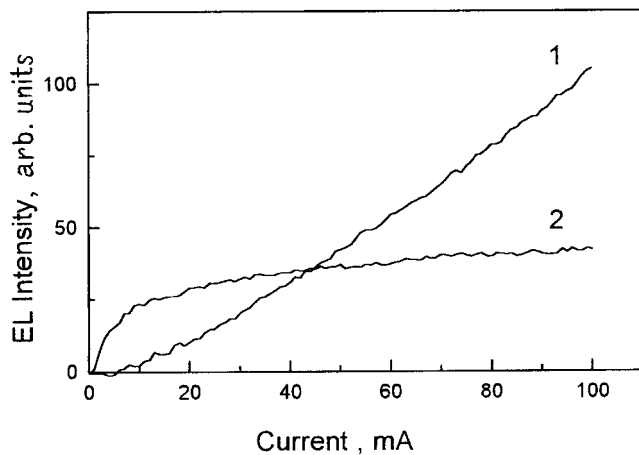


**Рис. 1.** *a* — схема экситонного механизма возбуждения иона эрбия. *FE* — свободный экситон, *BE* — связанный экситон,  $D_{Er}$  — донорный уровень эрбиевого комплекса; *b* — схема оже-процесса возбуждения иона эрбия при рекомбинации электрона, находящегося на донорном уровне эрбиевого комплекса, с дыркой из валентной зоны. Избыточная энергия передается либо третьему телу (на схеме — электрону из зоны проводимости), либо локальным фононам эрбиевого комплекса.

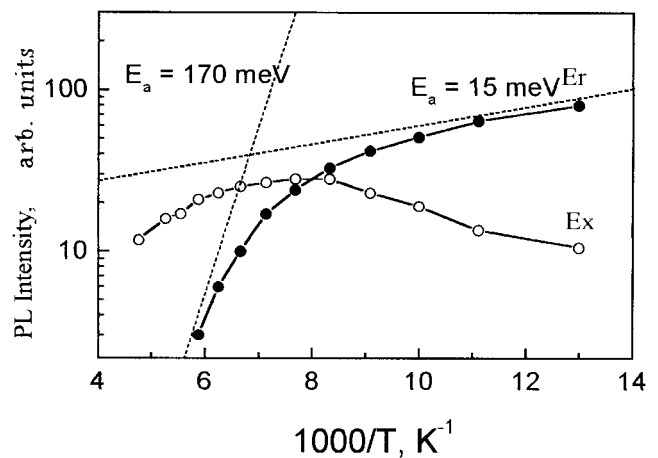
(*p*-область). Основанием для вывода об ударном возбуждении эрбия является наблюдение авторами [7] горячей электролюминесценции одновременно с эрбиевой. При ударном возбуждении интенсивность электролюминесценции эрбия в интервале температур 77–300 К практически не зависит от температуры (рис. 4).

В случае обратного смещения на *p*–*n*-переходе, в структуре, выполненной на подложке из кремния с ориентацией (111), реализуется оже-возбуждение с участием горячих электронов из верхней подзоны зоны

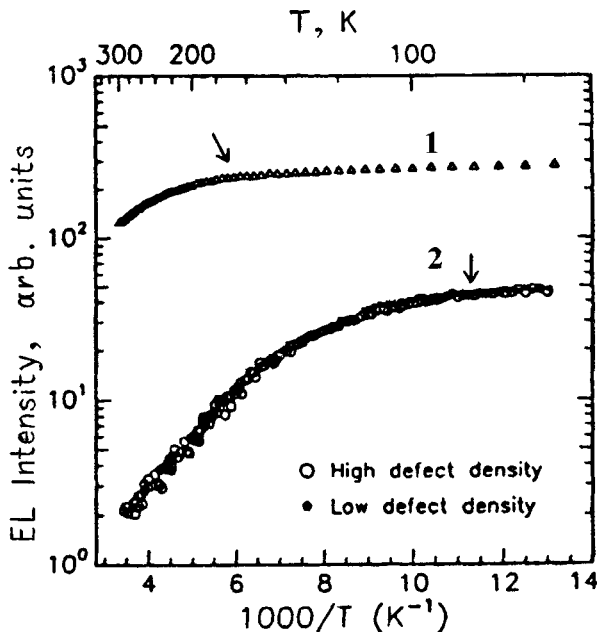
проводимости, дно которой выше дна основной подзоны зоны проводимости примерно на 100 meV (рис. 5). На возможность такого процесса и его высокую эффективность впервые было указано в работе [3]. Наши экспериментальные результаты [8] показывают, что вероятность этого оже-процесса возбуждения в кремнии в температурной области 150–300 К резко возрастает из-за резонансного возбуждения иона эрбия во второе возбужденное состояние  ${}^4I_{11/2}$ . В условиях резонанса эффективность возбуждения близка к единице.



**Рис. 2.** Зависимости интенсивности экситонной (1) ( $\lambda = 1.12 \mu\text{m}$ ) и эрбиевой (2) ( $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ ) электролюминесценции *c*-Si:Er от мощности накачки.  $T = 80 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости экситонной ( $\lambda = 1.12 \mu\text{m}$ ) и эрбиевой ( $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ ) фотолюминесценции.



**Рис. 4.** Температурная зависимость эрбиевой ( $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ ) электролюминесценции для структуры из кристаллического кремния, легированного эрбием, с  $p$ - $n$ -переходом при обратном (1) и прямом (2) смещении.

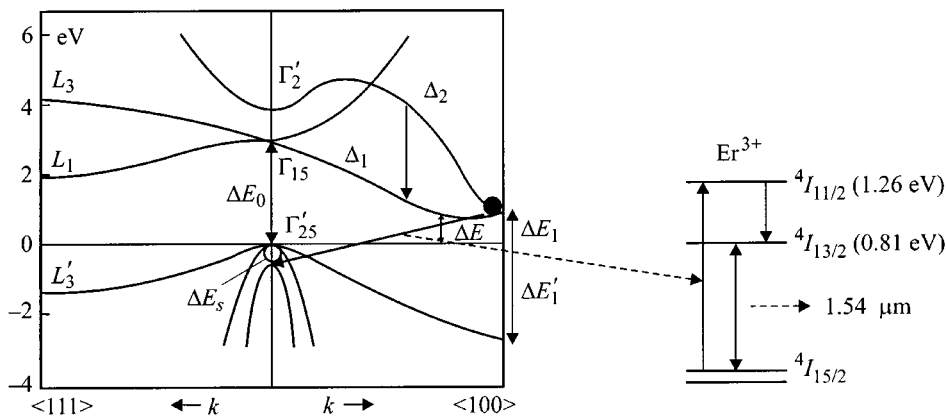
Основным препятствием к созданию высокоэффективных светодиодов на длину волны  $1.54 \mu\text{m}$  на основе кремния, легированного эрбием, является температурное гашение люминесценции. Оно может быть обусловлено как ослаблением эффективности возбуждения механизмами, рассмотренными выше, так и безызлучательным девозбуждением ионов эрбия. Различие между этими процессами может быть выявлено по исследованию температурной зависимости времени жизни иона эрбия в возбужденном состоянии: в первом случае время жизни не будет зависеть от температуры, во втором — оно должно уменьшаться с ростом температуры.

Как показано в [9,10], основной процесс девозбуждения иона эрбия — это передача энергии  $4f$ -электрона, находящегося на возбужденном уровне, свободному носителю тока (рис. 6, *a*). Этот процесс является обратным ударному возбуждению иона эрбия горячим носителем, он не имеет энергии активации и должен приводить к температурно-независимому девозбуждению. Важно отметить, что девозбуждение через свободные носители позволяет значительно сократить время жизни ионов эрбия в возбужденном состоянии ( $\tau \sim 1 \text{ms}$  до величины  $< 1 \mu\text{s}$ ) и тем самым существенно повысить частоту срабатывания светодиодов на Si:Er, работающих в режиме обратного смещения [7]. Это связано с тем, что при снятии напряжения увеличивается ширина активной области  $p$ - $n$ -перехода, и возбужденные ионы эрбия оказываются в области с большой концентрацией свободных носителей заряда.

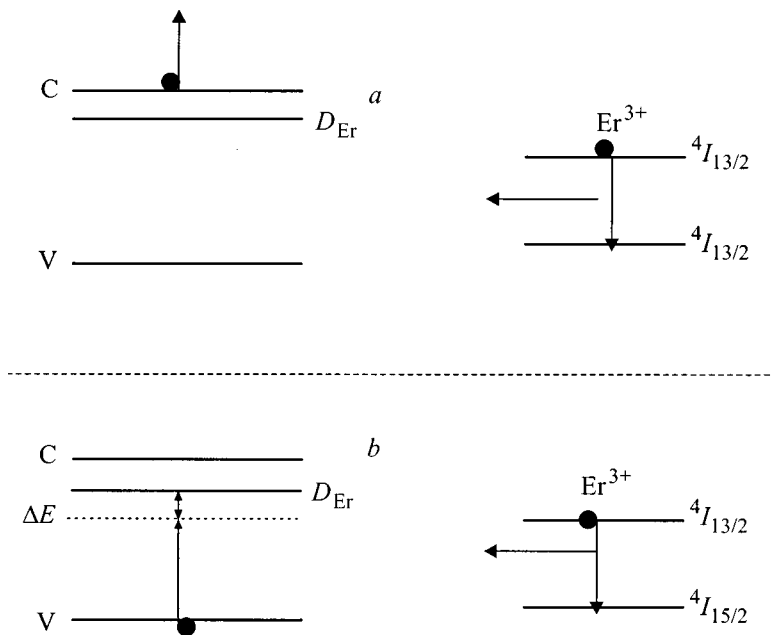
Девозбуждение иона эрбия может происходить за счет рождения электронно-дырочной пары (электрон может родиться как на донорном уровне эрбиевого комплекса, так и в зоне проводимости) (рис. 6, *b*) [11]. Этот процесс обратен оже-возбуждению эрбия при рекомбинации электрона, связанного на донорном уровне эрбия, с дыркой валентной зоны. Тогда как при возбуждении эрбия избыток энергии передается локальным фононам, при обратном переходе (девозбуждении) дефицит энергии восполняется колебаниями решетки. Энергия активации этого процесса составляет  $\sim 150 \text{meV}$ , при рождении электрона на донорном уровне и  $\sim 300 \text{meV}$ , если он рождается в зоне проводимости [12].

## 2. Возбуждение и девозбуждение эрбия в аморфном кремнии

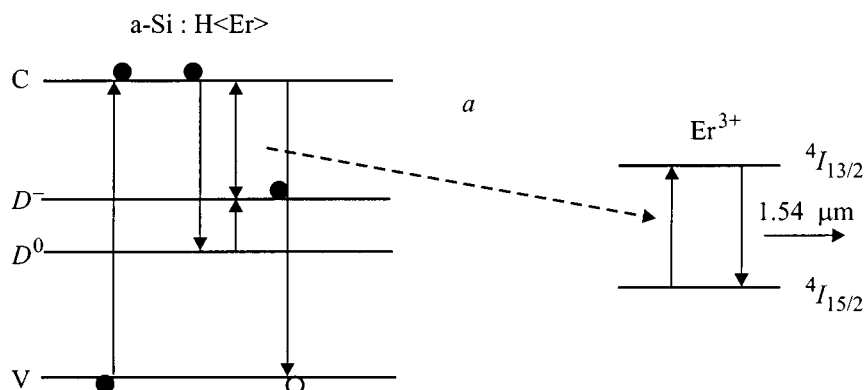
В аморфном гидрогенизированном кремнии возбуждение ионов эрбия происходит посредством оже-процесса, который отражает специфику этого материала. При легировании аморфного кремния эрбием образуются комп-



**Рис. 5.** Схема оже-возбуждения иона эрбия при рекомбинации электрона из верхней подзоны зоны проводимости с дыркой из валентной зоны (резонансное возбуждение во второе возбужденное состояние иона эрбия  $^4I_{11/2}$ ).



**Рис. 6.** *a* — схема девозбуждения иона эрбия при его взаимодействии со свободным носителем тока (электроном из зоны проводимости); *b* — схема девозбуждения иона эрбия при захвате электрона из валентной зоны на донорный уровень эрбиевого комплекса,  $\Delta E$  — энергия, заимствуемая от решетки и определяющая энергию активации процесса девозбуждения.



**Рис. 7.** Схема оже-возбуждения иона эрбия в аморфном кремнии при захвате электрона из зоны проводимости на  $D^0$ -центр (DRAE-процесс).

лексы из эрбия и кислорода, аналогичные тем, что наблюдаются в кристаллическом кремнии. Кроме того, легирование аморфного кремния приводит к образованию большой концентрации дефектов (оборванных связей), которые могут находиться в двух зарядовых состояниях: нейтральном (так называемые  $D^0$ -центры) и однократно заряженном ( $D^-$ -центры). Возбуждение ионов эрбия происходит путем захвата электронов из зоны проводимости на  $D^0$ -центры с превращением их в  $D^-$ -центры (рис. 7) [13]. Избыток энергии при этом передается локальным фононам, однако энергия, выделяемая при захвате, близка к энергии возбуждения уровня  $^4I_{13/2}$ , поэтому оже-процесс оказывается почти резонансным (согласно оценкам, его энергия активации всего  $\sim 6$  meV, и вероятность этого оже-возбуждения,

связанного с дефектами (defect-related Auger excitation — DRAE) практически не зависит от температуры). Расчет вероятности DRAE-процесса и конкурирующих с ним процессов — радиационного перехода электрона на  $D^0$ -центр и безызлучательного многофононного захвата — содержится в работе [14], где показано, что в широкой области температур, включая комнатную температуру, DRAE-процесс является наиболее эффективным.

Вместе с тем именно возрастание вероятности безызлучательного многофононного захвата с температурой приводит к тому, что этот канал начинает превалировать над возбуждением ионов эрбия, что и приводит к температурному гашению люминесценции, наблюдающемуся при температурах выше  $\sim 300$  K [13,14].

Выполненное в настоящей работе критическое рассмотрение всех явлений, связанных с возбуждением и девозбуждением эрбия, показывает, что наиболее перспективными с точки зрения создания эффективных светодиодов являются диоды из кристаллического кремния, легированного эрбием, с обратным смещением на  $p-n$ -переходе, работающие на механизме возбуждения эрбия горячими электронами, или оже-рекомбинацией электронов из верхней подзоны зоны проводимости с дырками из валентной зоны, а также структуры из аморфного кремния, легированного эрбием.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-16931-а и 97-02-18079), Министерства науки Российской Федерации (проект 97-1036), Международного научно-технического центра (грант 168-95), программы "Copernicus" (грант 977-048SIER), INTAS-RFBR (грант 95-0531) и NATO Linkage (grant HTECH.LG 972032).

## Список литературы

- [1] Rare Earth Doped Semiconductors I / Ed. by G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Mater. Res. Soc. Proc. 301, Pittsburgh PA (1993).
- [2] Rare Earth Doped Semiconductors II / Ed. by S. Coffa, A. Polman, R.N. Schwartz. Mater. Res. Soc. Proc. 422, Pittsburgh PA (1996).
- [3] I.N. Yassievich, L.C. Kimerling. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 718 (1993).
- [4] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, П.Е. Пак, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, И.Н. Ясиевич, М.И. Маковийчук, Е.О. Паршин. *ФТП* **30**, 898 (1996).
- [5] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, И.Н. Ясиевич. *ФТТ* **38**, 1474 (1996).
- [6] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 14, 2077 (1996).
- [7] G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, C. Spinella. *J. Appl. Phys.* **81**, 6, 2784 (1997).
- [8] M.S. Bresler, O.B. Gusev, P.E. Pak, N.A. Sobolev, I.N. Yassievich. *Proc. EMRS Conf. Strasbourg* (1998). (to be published in *Journ. Luminescence*).
- [9] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, L.C. Kimerling. *Phys. Rev.* **B54**, 17603 (1996).
- [10] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Carnera. *Phys. Rev.* **B57**, 4443 (1998).
- [11] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. *Phys. Rev.* **B49**, 16313 (1994).
- [12] J. Michel, B. Zheng, J. Palm, E. Quelletti, F. Gan, L.C. Kimerling. *Rare Earth Doped Semiconductors II* / Ed. by S. Coffa, A. Polman, R.N. Schwartz. Mater. Res. Soc. Proc. 422, Pittsburgh PA (1996). P. 317.
- [13] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M.S. Bresler, O.B. Gusev, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, I.N. Yassievich. *Phys. Rev.* **B56**, 15, 9545 (1997).
- [14] I.N. Yassievich, M.S. Bresler, O.B. Gusev. *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 192 (1998).