

## Особенности сверхъяркой фотолюминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ в псевдоаморфных тонких пленках GaN

© А.А. Андреев

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

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2001 г.  
В окончательной редакции 13 июня 2001 г.)

В псевдоаморфных пленках GaN, допированных Er и кодопированных кислородом, обнаружена высокоинтенсивная фотолюминесценция ионов  $\text{Er}^{3+}$  на длине волны  $\lambda = 1510\text{--}1535\text{ nm}$  при облучении азотным лазером ( $\lambda = 327\text{ nm}$ ). Поскольку на этой длине волны ионы  $\text{Er}^{3+}$  не имеют резонансного уровня поглощения, возбуждение ионов эрбия происходит только через передачу энергии межзонной и внутризонной рекомбинации. Принципиальной особенностью спектра ионов  $\text{Er}^{3+}$  является его уширение за счет значительного вклада "горячих" переходов со штарковских компонент мультиплета  ${}^4I_{13/2}$ . При температуре жидкого азота этот вклад является доминирующим. При 77 K в области 1550–1570 nm наблюдалась неустойчивость спектра, проявляющаяся в виде оптического шума. Температурное гашение фотолюминесценции практически отсутствовало. Высокая интенсивность фотолюминесценции  $\text{Er}^{3+}$  была достигнута в результате подбора режима многоступенчатого (кумулятивного) отжига.

Проблема изучения эмиссии ионов  $\text{Er}^{3+}$  в полупроводниках на длине волны  $\lambda = 1530\text{--}1540\text{ nm}$ , соответствующей минимуму потерь в кварцевых световолокнах, приобрела особый интерес в связи с развитием интегральной оптоэлектроники и соответственно возникшими задачами по разработке излучающих приборов, имеющих, с одной стороны, высокую температурную стабильность линии излучения, свойственную твердотельным лазерам на примесных РЗМ ионах, а с другой стороны, — возможность управления излучением инжекционными токами, как в полупроводниковых светодиодах [1,2]. Однако, несмотря на значительные усилия в этой области в течение последних 10–15 лет, пока не достигнуты результаты, которые давали бы возможность утверждать, что этап поисковых исследований завершен. К нерешенным относятся такие принципиальные вопросы, как: 1) формирование оптимального лигандного окружения иона эрбия, определяющего его оптическую активность, 2) повышение плотности вводимых ионов для получения оптического усиления при малых длинах активного элемента, 3) оптимизация механизма передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к иону эрбия, 4) снижение различных потерь, в том числе обусловленных температурным гашением, и др.

До недавнего времени основные исследования по внедрению эрбия в полупроводниковые матрицы проводились на кристаллическом кремнии *c*-Si, аморфном кремнии *a*-Si и в меньшей степени на соединениях  $\text{A}^3\text{B}^5$  арсенидфосфидной группы. Эти работы привели к весьма важному выводу: максимальная оптическая активность  $\text{Er}^{3+}$  достигается только в том случае, если ион эрбия находится в окружении ионов с большой электроотрицательностью. Эмпирически наилучшие результаты были получены при кодопировании кислородом. Необходимость в кислородном окружении связана с тем обстоятельством, что оптические переходы внутри

оболочки ( $f^{11}$ ) иона эрбия являются дипольно запрещенными в силу одинаковой четности электронных состояний и становятся возможными только тогда, когда кристаллическое поле окружения, например, кислородного лиганда, благодаря слабому взаимодействию с *f*-электронами через *f*-*d*-гибридизацию производит штарковское расщепление мультиплетов оболочки ( $f^{11}$ ), формируемых спин-орбитальным взаимодействием, и тем самым снимает вырождение по четности. Теория групп показывает, что неизменным дополнительным условием снятия вырождения по четности является требование отсутствия центра инверсии в симметрии кристаллического поля. Таким образом, к лиганду предъявляются требования не только по электроотрицательности, но и по типу структурной симметрии. Поэтому становится ясно, что для получения светимости ионов  $\text{Er}^{3+}$  необходимо вводить в полупроводник не атомы эрбия, а комплексы  $\text{ErO}_x$ , что в действительности и делается в современных работах различными технологическими методами, а именно ионной имплантацией с соотношением имплантируемых ионов  $\text{Er}/\text{O} \approx 1/6\text{--}1/10$  [1,3], молекулярно-лучевым сораспылением, например, Si и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [4]. Установлено также достаточно надежно, что значение *x* в комплексе  $\text{ErO}_x$  приблизительно равно или несколько меньше 6 [5,6]. Заметим, однако, что комплекс  $\text{ErO}_6$ , представленный в изолированном виде, является centrosymmetric, и потеря центра инверсии может быть достигнута за счет взаимодействия кислородного лиганда с матрицей или путем снижения координации по кислороду ( $x < 6$ ). В связи с необходимостью введения большого количества кислорода становится острой проблема растворимости комплексов  $\text{ErO}_x$  без дефектообразования и ухудшения полупроводниковых свойств матрицы. Показано, что для *c*-Si концентрация Er не может быть  $> 5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ . Для *a*-Si и AlGaAs плотность Er может быть доведена до  $(1\text{--}2) \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  [7,8].

Несмотря на некоторые успехи по повышению растворимости эрбия в классических полупроводниках (Si, GaAs), остается нерешенной еще одна принципиально важная проблема, связанная с сильным температурным гашением излучения  $\text{Er}^{3+}$ , достигающим в интервале температур 77–293 К значений  $10\text{--}10^2$  [9,10]. Ранее эмпирически было установлено [11], что температурное гашение уменьшается с ростом ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Так, уже для  $a\text{-Si:H}$ , имеющего  $E_g = 1.7\text{ eV}$ , гашение уменьшается в несколько ( $\sim 3\text{--}5$ ) раз, и это существенно. По этой причине в настоящей работе было принято решение перейти к более широкозонным полупроводникам группы  $A^3N$  и, в первую очередь, к нитриду галлия с  $E_g = 3.45\text{ eV}$ . В последние годы на основе GaN и его твердых растворов с InN и AlN созданы инжекционные лазеры и светодиоды, работающие в высокоэнергетической области видимого диапазона [12]. Это обстоятельство открывает новые возможности по возбуждению  $\text{Er}^{3+}$  за счет поглощения соответствующими резонансными состояниями иона фотонов внутреннего переизлучения локализованных экситонов и излучающих примесных центров. Уже первые работы по введению  $\text{Er}^{3+}$  в  $c\text{-GaN}$  и  $c\text{-AlN}$  показали перспективность этих материалов [13,14].

В настоящей работе предлагается новый тип матрицы для  $\text{Er}^{3+}$  — псевдоаморфный тонкопленочный материал  $a\text{-nc-GaN}$ .

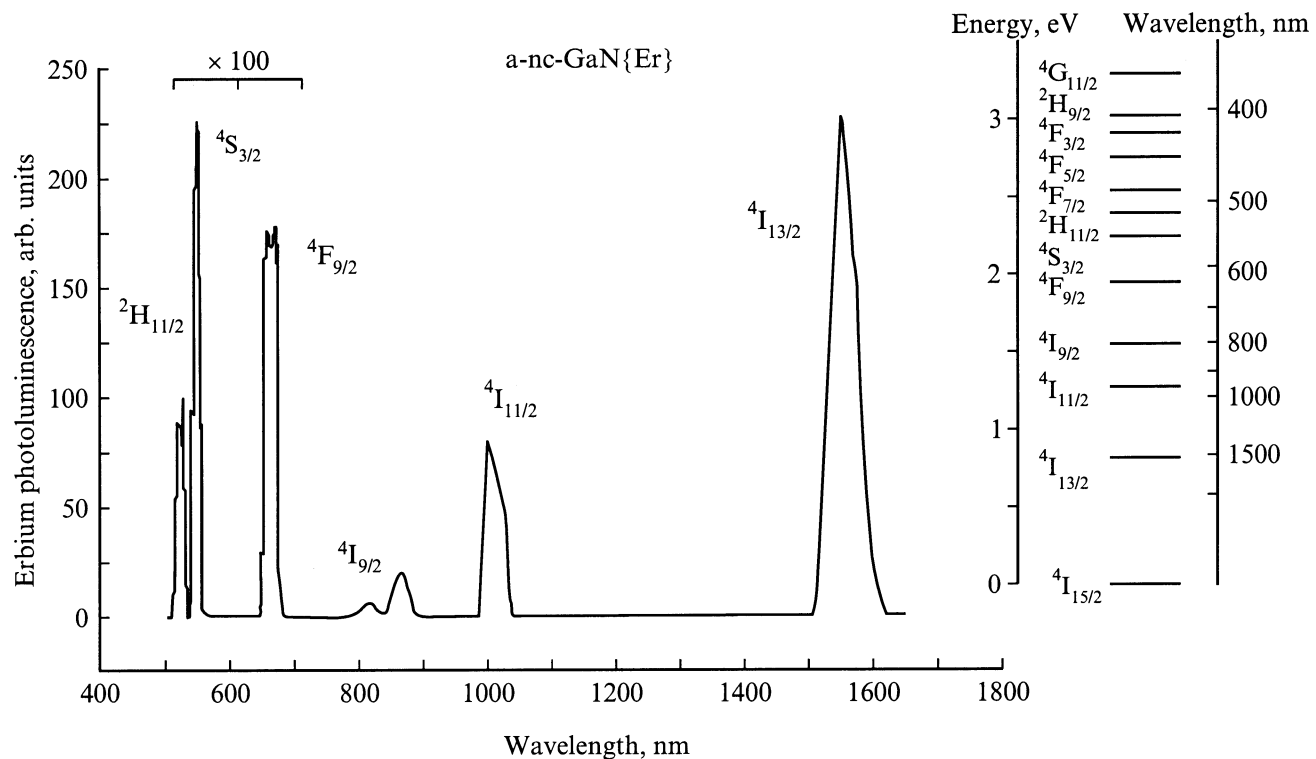
## 1. Приготовление и структурная характеристика $a\text{-nc-GaN}$

Псевдоаморфный  $a\text{-nc-GaN}$  был получен методом магнетронного реактивного распыления мишени металлического галлия и сораспыления малых таблеток металлического эрбия в атмосфере смеси газов  $\text{Ar} + \text{N}_2$  с дозированным напуском  $\text{O}_2$ . Несмотря на то что азот сам является сильным электроотрицательным ионом и, как предполагалось первоначально, мог бы формировать достаточно сильное лигандное поле, последующий опыт показал, что введение кислорода (поток  $\approx 1.0 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{min}$ ) приводит к более высокой светимости  $\text{Er}^{3+}$ . Пленки выращивались на подложках из плавленого кварца и полированных пластин кремния при температурах (300–480)°C. Концентрация эрбия определялась площадью таблеток эрбия, их положением в зоне разряда и током разряда. Расчетная концентрация составляла  $5.0 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ . Ранее нами был накоплен опыт дозирования эрбием  $a\text{-Si:H}$  и контроля концентрации методом вторичного ионно-массовой спектроскопии, который показывает, что разработанная методика расчета дает относительно верный результат [15]. В отдельных случаях плотность связей  $\text{Er-O}$  контролировалась экспериментально путем измерения поглощения ИК-колебательной моды  $567\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей связи  $\text{Er-O}$ . Плотность связей  $\text{Er-O}$ , полученная этим методом, была равной  $5 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ . Картина

рентгеновской дифракции, полученная Н.Ф. Картенко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), представляла собой аморфное гало, положение которого соответствует GaN. Однако структура пленок все же не является полностью аморфной. Исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, проведенные в лаборатории проф. Х.П. Штрукка (Эрланген, Германия) [16], отчетливо указывают на двухфазный характер микроструктуры пленок: пленки представляют собой аморфную матрицу с внедренными в нее нанокристаллитами GaN гексагональной симметрии размером 4–7 nm. Объемная доля фракции нанокристаллов для неотожженных образцов составляет  $\approx 10\%$ . После отжига при 750°C доля нанокристаллитов увеличивается до 35% без увеличения их размера. Доминирующая роль аморфной матрицы и тенденция к формированию нанокристаллитов при отжиге независимо подтверждаются рамановскими спектрами, снятыми В.Ю. Давыдовым (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) [17]. Спектры показывают размытые функции плотности распределения фононов: картина полностью идентична той, которая наблюдается для аморфного GaN, полученного методом деструкции  $c\text{-GaN}$  ионной бомбардировкой. С другой стороны, пленки, прошедшие отжиг, отчетливо демонстрируют рост интенсивности LO (1) фононной моды, являющейся индикатором степени кристалличности GaN.

## 2. Методика измерений фотолюминесценции. Уровни энергии и спектры $\text{Er}^{3+}$ в $a\text{-nc-GaN}$

Для измерения фотолюминесценции (ФЛ) применялись: 1) призмный кварцевый монохроматор, снабженный ФЭУ-79 для УФ и видимого диапазона, и 2) для ИК диапазона — дифракционная решетка  $80 \times 80\text{ mm}$ , работающая в третьем порядке дифракции и дающая разрешение  $\approx 5\text{ nm}$  при выходной щели 0.4 mm. В качестве приемника излучения наилучшее согласование с входным импедансом маломощного усилителя обеспечивал  $pn$ -фотодиод на основе InGaAs, имеющий чувствительность  $25\text{ }\mu\text{V/mW}$ , любезно предоставленный Карлиной (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Облучение осуществлялось импульсным азотным лазером ЛГИ-21 с  $\lambda = 327\text{ nm}$  и средней мощностью 3 mW при длительности импульса 10 ns. Излучение лазера фильтровалось набором светофильтров для подавления сопутствующего спектра узких линий молекулярного азота. В составе блока усиления применялся импульсный фазовый детектор и схема стробирования импульса ФЛ-ответа с управляемым временем задержки, что давало возможность определять время жизни возбужденных состояний, выделять долгоживущие моды на фоне сплошного спектра, а также снимать спектры с разрешением по времени. Спектр излучения трехвалентного иона эрбия ( $\text{Er}^{3+}$ ) в образцах, прошедших термическую активацию и обладающих наибольшей



**Рис. 1.** Фотолуминесценция ионов  $Er^{3+}$  в *a-nc-GaN* в широком диапазоне длин волн. Схема мультиплетов  $f^{11}$ -оболочки иона  $Er^{3+}$  без учета штарковского расщепления приведена на вкладке справа. Наиболее интенсивный пик ( $\lambda = 1535$  nm) соответствует переходу  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

яркостью, представлен на рис. 1. Схема электронных состояний иона  $Er^{3+}$  приведена на вставке справа. Азотный лазер (3.68 eV) возбуждает электроны из валентной зоны в зону проводимости, энергия которых после термализации к краю зоны (3.4 eV) поглощается локализованными экситонами, формирующими широкий хвост вблизи края зоны, и переизлучается в сине-голубой области видимого диапазона. Этот эффект переизлучения усиливается примесью Se, ФЛ с которой образует широкий максимум с позицией пика 2.8–2.7 eV и затуханием при 2.4 eV. Таким образом, верхние уровни  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$   $f^{11}$ -оболочки иона эрбия оказываются в зоне интенсивной фотонной накачки. Некоторым доказательством в пользу вклада эффекта внутреннего переизлучения в возбуждение ионов эрбия может служить тот факт, что внешний квантовый выход голубой ФЛ всегда падает по мере оптической активации эрбия. Здесь уместно сделать замечание, что механизм прямого оптического возбуждения ионов эрбия не является единственным в нитриде галлия, и эта проблема еще будет обсуждаться далее. Отчетливо детектируемое излучение мультиплетов  $Er^{3+}$  наблюдается лишь в области энергий  $< 2.5$  eV, соответствующей состояниям  ${}^4S_{3/2}$  и ниже, при этом интенсивность ИК-переходов примерно в  $10^2$  раз превышает интенсивность переходов в зеленой области  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Этот последний факт дает основания предполагать, что в зеленое излучение может давать

вклад и антистоксова люминесценция, обусловленная кооперативным возбуждением. Два кванта  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  примерно соответствуют энергии перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и могут инициировать его [10].

### 3. Термический отжиг и оптическая активация переходов $Er^{3+}$

Непосредственно после приготовления пленок эмиссия на длине волны 1535 nm была исчезающе малой, в особенности для образцов с  $T_s \approx 300^\circ C$ . Чтобы оптически активировать эрбий, производился термический отжиг пленок методом последовательных циклов (20 min) с повышением температуры отжига в каждом последующем цикле на  $25^\circ C$ . Фактически использовалась методика, отработанная ранее в [15], но температурный интервал отжига был выбран в пределах  $650\text{--}750^\circ C$ . Отжиг приводил к радикальному увеличению интенсивности ФЛ ионов  $Er^{3+}$ . Одновременно происходили и качественные изменения в кинетике ФЛ: от круто спадающей люминесценции с временем жизни  $\tau \approx 50\text{--}100 \mu s$  к колоколообразной с временем нарастания в пределе до  $200 \mu s$  и с затянутым спадом до  $\approx 600 \mu s$ . Таким образом, максимальное  $\tau_{p1}$ , соответствующее и максимальной ФЛ, составляло  $\approx 800\text{--}900 \mu s$ . При попытке наращивать число циклов отжига даже без увеличения максимальной температуры наблюдалось падение интенсивности ФЛ,

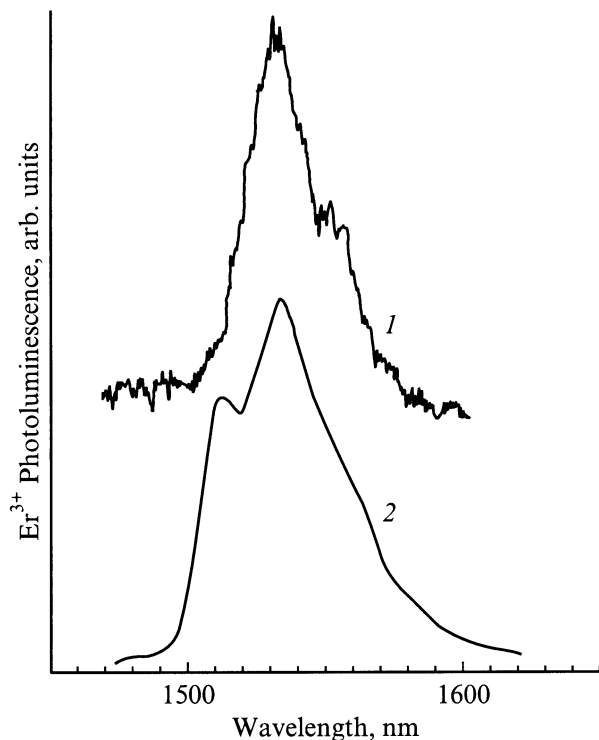
имевшее в некоторых случаях весьма резкий характер. Для образцов, приготовленных при более высокой  $T_s$ , склонность к потере оптической активности была более резко выражена. Описываемый процесс оптической активации эрбия может быть связан только с формированием оптимального по структуре кислородного окружения вокруг иона эрбия. Очевидно, что этот процесс связан с диффузией атомов как кислорода, так и, возможно, эрбия, и требует не только термической активации, но и продолжительного времени, в течение которого и осуществляется построение и стабилизация комплексов  $\text{ErO}_x$ , а также, видимо, и их "увязка" в структурной сетке GaN. Процесс формирования  $\text{ErO}_x$  комплексов будет облегчен, если в самой матрице при определенных условиях, например, при достижении определенной температуры, происходят какого-либо рода коллективные смещения атомов. В GaN такой процесс можно ожидать при температурах 650–700°C, так как при этих температурах наблюдается частичная диссоциация соединения, сопровождаемая интенсивной генерацией вакансий азота [12]. Очевидно, что наличие вакансий в подсистеме азота способствует диффузии кислорода и тем самым реорганизации локальной структуры вокруг ионов эрбия. Поскольку Er является сильнейшим кислородным геттером, то очевидно, что реорганизация локальной структуры происходит с заменой ее на кислородное окружение. Возможно, однако, видеть и другой фактор, способствующий формированию кислородного лиганда. При температурах 650–750°C интенсифицируется процесс зарождения и роста нанокристаллов, о чем свидетельствуют ранее приведенные данные электронной микроскопии. Роль нанокристаллов в активации ионов эрбия остается пока неясной, тем не менее можно предполагать, что рост кристаллитов может способствовать формированию  $\text{ErO}_x$ -комплексов, например, на межзеренных границах, которые, как известно, являются "стоками" для кислорода и характеризуются некоторой свободой для химических связей. Для полноты анализа процесса активации эрбия несомненно важно также понять, чем вызвана резкая потеря оптической активности  $\text{Er}^{3+}$  после "переотжига". Наличие некоторой критической ступени в процессе активации означает, что термический отжиг, видимо, не должен быть доведен до своей конечной стадии. Конечной стадии, очевидно, соответствует полностью завершенная термодинамическая стабилизация или формирование химически насыщенного лиганда, состоящего из шести атомов кислорода. Если процесс отжига для получения максимальной ФЛ необходимо остановить на незавершенной стадии, то, по-видимому, конфигурация из шести кислородных атомов является неоптимальной, т. е. для максимального оптического отклика лиганд должен быть частично недостроен, содержать не шесть, а, возможно, пять атомов кислорода. Некоторые экспериментальные подтверждения этого вывода приведены в [6]. Структура лиганда с вакансией по кислороду может быть предпочтительнее по двум причинам. Первая состоит в том, что недостроенный комплекс имеет нарушен-

ную симметрию, что приводит к потере центра инверсии, а это, как было отмечено ранее, является обязательным требованием к лиганду. Вторая причина может быть в том, что химически ненасыщенный комплекс  $\text{ErO}_{6-z}$  сильнее взаимодействует с матрицей, и эта химическая цепочка связи с матрицей является мостиком для передачи энергии возбуждения от матрицы к иону эрбия. Такую цепочку связи в литературе принято определять как "связанный дефект" [10]. В таком широкозонном материале, как GaN, связанный дефект может транслировать энергию возбуждения от локализованных экситонов в хвосте зоны проводимости к  $\text{Er}^{3+}$ . Передача энергии при этом будет носить нерезонансный характер. Этот нерезонансный механизм передачи энергии совместно с прямым оптическим возбуждением через поглощение излучаемых матрицей фоонов резонансными уровнями  $\text{Er}^{3+}$  объясняет в целом монотонную, но содержащую острые резонансные пики экспериментальную функцию возбуждения ФЛ [18].

#### 4. Особенности фотолюминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ на $\lambda = 1535 \text{ nm}$

В результате вариации технологических параметров как в процессе нанесения пленок, так и при термическом отжиге был получен набор образцов *a-nc*-GaN с различной степенью светимости ионов эрбия. Из этого набора представляется целесообразным рассмотреть образцы с высоким и максимальным уровнями светимости. Все остальные не представляют интереса. Следует подчеркнуть, что не существует каких-либо установленных стандартов на яркость излучения  $\text{Er}^{3+}$ . В связи с этим под высоким уровнем в данной работе принят некий уровень, слегка выше среднестатистического, приведенного в совокупности известных публикаций. Этот уровень наиболее простым путем может быть определен в терминах соотношения сигнал/шум и был выбран как  $10^2$ . При оценке этого параметра было принято в расчет множество дополнительных факторов: мощность облучателя и длина волны, светосила и разрешение оптической аппаратуры и т. д. Относительная корректность принятой оценки была также проверена перекрестными измерениями наших и приготовленных другими группами реперных образцов на других экспериментальных установках, в том числе и за рубежом.

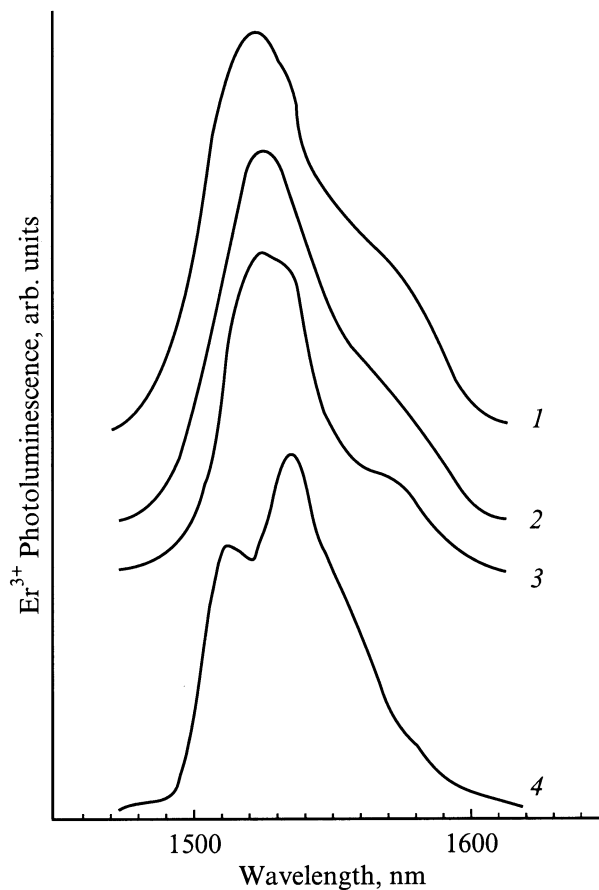
На рис. 2 представлены приведенные спектры иона  $\text{Er}^{3+}$  образцов с высоким (кривая 1) и максимальным (кривая 2) уровнями яркости. Спектр первого образца является монопикум с максимумом при  $\lambda = 1535 \text{ nm}$  и шириной на полувысоте 35 nm. Для нерезонансного возбуждения (327 nm) это стандартное значение. Для образца с максимальной яркостью наблюдаются два почти эквивалентных по амплитуде пика, соответствующих  $\lambda = 1510$  и 1535 nm. Может наблюдаться и кривая типа плато с плоской или наклонной вершиной. Ширина такого спектра на полувысоте достигает 60 nm. Отношение



**Рис. 2.** Приведенные спектры излучения перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  при комнатной температуре для двух образцов *a-nc-GaN* с высокой (1) и максимальной яркостями (2). Истинное отношение яркостей образцов (1) и (2) больше 1:30.

интенсивностей ФЛ яркого и сверхъяркого образцов равно в пределе 1:30 соответственно. Увеличение яркости сопровождается и изменением в температурной зависимости спектра. Спектры ярких образцов не проявляют каких-либо существенных изменений при охлаждении до 77 К. Спектры сверхъярких образцов при температурах 77 К (кривые 1–3) и комнатной (кривая 4) приведены на рис. 3. Все спектры сняты при равных условиях по усилению. Из примерного равенства амплитуд ФЛ следует, что температурное гашение ФЛ в матрице *a-nc-GaN* практически отсутствует. Сопоставление спектров при температурах 77 и 300 К ясно показывает, что при низких температурах компонента спектра, соответствующая линии 1510–1520 nm, становится преобладающей. Само по себе наличие в спектре  $Er^{3+}$  таких ”горячих” линий, т.е. имеющих энергию кванта больше той, что соответствует основному пику 1535 nm, не является новым фактом. Горячие линии наблюдались и раньше [10,18,19]. Но впервые удалось наблюдать эти линии с амплитудой, сопоставимой или даже превышающей амплитуду основного пика 1535 nm. Этот пик соответствует переходу с основного (нижнего) состояния мультиплета  ${}^4I_{13/2}$  в основное (нижнее) состояние мультиплета  ${}^4I_{15/2}$ . Излучение с энергией кванта выше основного состояния мультиплета  ${}^4I_{13/2}$  может быть связано либо с переходами с отщепленных — штарковских состояний

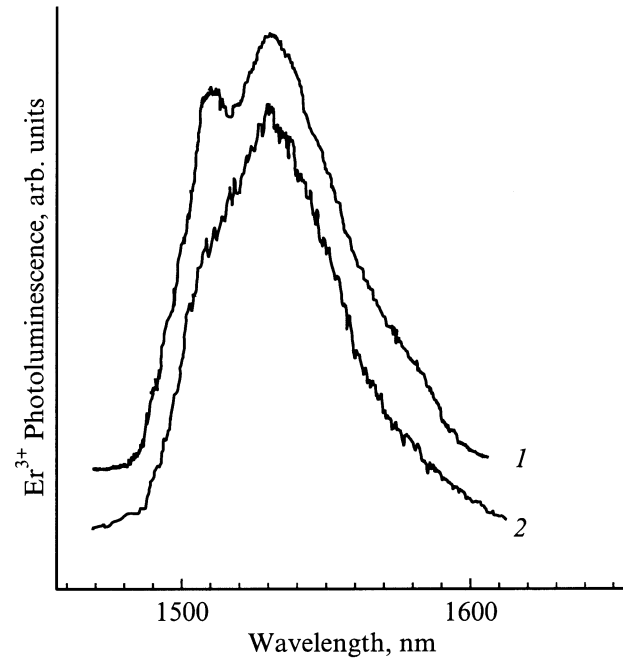
мультиплета — в основное состояние мультиплета  ${}^4I_{15/2}$ , либо с многопозиционностью ионов  $Er^{3+}$  в матрице. В последнем случае одновременно существуют различные конфигурации лиганда и соответственно кристаллического поля. При резких различиях силы кристаллического поля в отдельных позициях  $Er^{3+}$  следует ожидать локальных изменений в положении нижнего состояния мультиплета  ${}^4I_{13/2}$ , что и может приводить к многоуровневому характеру спектра. Наблюдаемое в работе смещение 1535  $\rightarrow$  1510 nm довольно значительно, и это свидетельствует не о каких-либо искажениях лиганда, а о принципиальной смене его конфигурации. Из известных данных по структуре штарковского расщепления мультиплетов ионов  $Er^{3+}$  [20] для допированных эрбием оксидов нижнее состояние  ${}^4I_{13/2}$  может давать излучение с  $\lambda \approx 1510$  nm в кристаллическом поле  $O_h$ -симметрии (редкоземельные гранаты). Однако структура элементарной ячейки граната слишком сложна, содержит до восьми формульных единиц, поэтому трудно представить размещение таких громоздких атомных формирований, тем более с высокой плотностью даже в аморфной матрице. Наличие таких структурно-чужеродных вкраплений несомненно регистрировалось бы методиками микроструктурного анализа. В связи со всем сказанным гипоте-



**Рис. 3.** Спектры излучения перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  при 77 К (1–3) и при 300 К (4) в образце *a-nc-GaN* с максимальной яркостью.

зу многопозиционности следует отнести на второй план. В настоящей работе далее будет обсуждаться только лишь модель горячих переходов с верхних штарковских уровней  $^4I_{13/2}$  мультиплета.

В разделе, посвященном термическому отжигу и оптической активации ионов эрбия, был рассмотрен процесс формирования кислородного лиганда вокруг иона эрбия. Для последующей дискуссии следует выделить следующее. 1) В кислородно-допированной матрице лигандное поле сформировано кислородными атомами. В результате ион эрбия образует комплекс  $\text{ErO}_{6-z}$ , где  $z \approx 0-1$ . 2) В аморфной матрице в силу ее структурной лабильности, т.е. отсутствия жестких требований на формирование заданного ближнего порядка, в случае изменения локального химического состава меняется и структура ближнего порядка. Поэтому локальная структура комплекса  $\text{ErO}_{6-z}$  определяется, в первую очередь, химическими связями Er-O, термодинамическая энергетика которых доминирует по отношению к химическим связям Er с другими компонентами структурной сетки аморфной матрицы нитрида галлия. В силу этого аморфная матрица GaN является в первом приближении лишь "резервуаром" (термин взят из [5]) для комплексов  $\text{ErO}_{6-z}$  и лишь только во втором приближении, опосредованно через кислородные связи влияет на локальную структуру лигандного поля. Это обстоятельство открывает путь к более свободной структурной самоорганизации эрбий-кислородного комплекса. Ответ на вопрос, какая же симметрия лигандного поля оказывается предпочтительной в данных условиях, по-видимому, может дать только экспериментальное изучение штарковских спектров конкретных матриц. Наблюдаемые в настоящей работе слабоструктурированные штарк-спектры для образцов высокой яркости недостаточно информативны, чтобы сделать однозначные выводы о локальной симметрии эрбиевого центра. По этой причине можно высказать только лишь некоторые соображения, носящие исключительно гипотетический характер. В соответствии с [13] в материалах группы  $A^3B^5$  ион эрбия теряет инверсионную симметрию и, следовательно, приобретает оптическую активность в двух случаях: 1) если он расположен в узлах катионной подрешетки, а также и в междоузельном положении и имеет точечную симметрию  $T_d$ , или 2) если ион эрбия находится в междоузельном положении и имеет симметрию  $C_{3v}$ . Не имея в распоряжении штарковских спектров для аморфных матриц, мы провели сравнительный анализ таких спектров для оксидов, допированных эрбием и имеющих различный характер точечной симметрии для  $\text{Er}^{3+}$  [20–22]. Представляется примечательным, что известные из литературы штарковские спектры для оксидов допированных эрбием и имеющих различный характер точечной симметрии для  $\text{Er}^{3+}$  [20–22] позволяют сделать вывод, что комбинация — горячая линия 1510 nm совместно с основным переходом 1532–1537 nm — наблюдается только для локальной симметрии эрбиевого центра  $C_{3v}$  [21]. Из этого факта еще не следует, что подобная симметрия реализуется в аморфной матрице

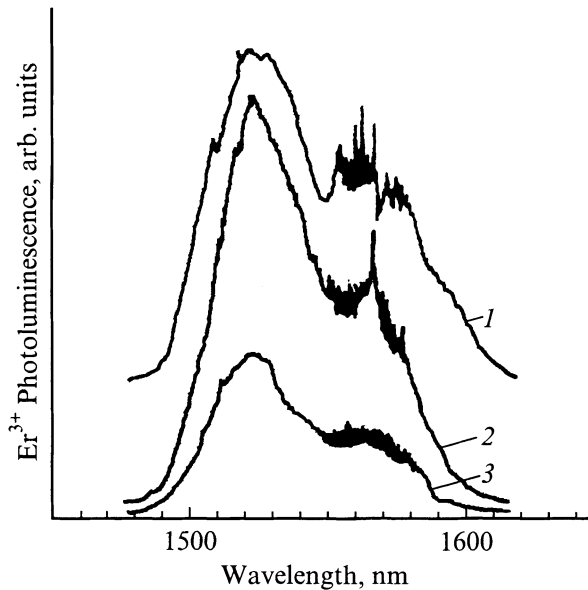


**Рис. 4.** Изменение спектра излучения иона  $\text{Er}^{3+}$  в матрице *a-n-GaN* со временем: 1 — спектр, снятый с нулевой задержкой после импульса возбуждения, 2 — спектр излучения через интервал времени 500  $\mu\text{s}$ .

GaN, тем не менее открывается некоторое выделенное направление для дальнейших исследований.

Несмотря на недостаточность наших аргументов, все же примем трактовку спектра ФЛ для образцов высокой яркости как штарковскую. В этом случае возникает необходимость объяснить высокую интенсивность горячих линий. Высокая или даже преобладающая над основным переходом интенсивность горячих линий связана с примерно равными вероятностями испускания кванта с более высокого по энергии и нижнего состояния мультиплета или, другими словами, со сравнимыми временами жизни возбуждения на верхнем и нижнем состояниях мультиплета. Изучение изменения спектра излучения иона  $\text{Er}^{3+}$  в зависимости от времени в пределах затухания излучения подтверждает этот вывод. На рис. 4 показаны два спектра, снятые при длительности строба 50  $\mu\text{s}$  и с задержкой, равной 0 и 500  $\mu\text{s}$ . Отчетливо видно относительное снижение вклада горячих переходов в суммарное излучение по мере опустошения мультиплета  $^4I_{13/2}$ , однако полной потери интенсивности излучения с  $\lambda = 1510$  nm все же не наблюдается. Отсюда следует, что действительно вероятность переходов с нижнего состояния  $^4I_{13/2}$  лишь незначительно меньше вероятности переходов с ближайших штарковских уровней. Не исключено, что такая ситуация может быть следствием высокой плотности ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Высокая плотность  $\text{Er}^{3+}$  может вести к формированию целых конгломератов комплексов  $\text{ErO}_{6-z}$ . Вполне вероятно проявление взаимодействия *f*-оболочек ионов



**Рис. 5.** Неустойчивость спектра излучения иона  $Er^{3+}$  и генерация оптического шума (интервал 1550–1570 nm) в образцах с максимальной яркостью. 1–3 — различные измерения спектра.

$Er^{3+}$  в пределах конгломерата. Это взаимодействие создает новые электронные конфигурации типа “квантовых точек”, свойства которых в данном варианте еще совершенно не изучены. Ясно, однако, уже сейчас, что статистика заполнения состояний в таком образовании может измениться, что и приведет к более активной роли верхних состояний, особенно в условиях высокой плотности накачки, создаваемой импульсом лазера ЛГИ-21 (1.6 kW). О том, что эта плотность действительно велика, свидетельствует обнаруженная при азотных температурах генерация оптического шума, который мог бы быть предвестником суперлюминесценции. Примеры спектров с оптическим шумом приведены на рис. 5. Область шума соответствует интервалу длин волн 1560–1570 nm. На кривой 2 даже можно наблюдать, как нарастание шума заканчивается обострением линии. Неустойчивость спектра всегда наблюдается в фиксированной области длин волн. Если существование неустойчивости излучения действительно связано с проявлением спонтанного оптического усиления, это означает, что плотность оптически активных ионов эрбия по крайней мере в локальных областях приближается к значению, при котором частичная синхронизация излучения становится возможной.

Абсолютная экспериментальная оценка величины квантового выхода излучения образцов с максимальной яркостью не представляется возможной, так как диаграмма направленности ФЛ-излучения не была исследована. Тем не менее об эффективности излучения могут дать представление следующие параметры. Абсолютная средняя по времени мощность ФЛ-излучения, достигающая калиброванного по мощности фотоприемника

из телесного угла  $35^\circ$ , ориентированного по нормали к поверхности образца, при непрерывной эквивалентной мощности облучения 1.5 mW составляла  $2.0 \mu W$  при потерях в оптическом канале 10 dB.

В заключение автор благодарит И.В. Коркина за конструкторские разработки элементов технологического и измерительного оборудования.

## Список литературы

- [1] Y.H. Xie, E.A. Fitzgerald, Y.J. Mii. *J. Appl. Phys.* **70**, 6, 3223 (1991).
- [2] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. *MRS Bulletin* 25 (1998).
- [3] A. Reitterer, J. Stimmer, G. Abstreiter. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 18, 2431 (1997).
- [4] W.-X. Ni, K.B. Joelsson, C.-X. Du, I.A. Buyanova, Z. Pozina, W.M. Chen, G.V. Haussou, B. Monemar. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 25, 3388 (1997).
- [5] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Markus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 18, 2181 (1992).
- [6] A. Terrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F.D. Acapito, S. Mobilio. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 13, 1712 (1997).
- [7] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.M. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yassievich, B.P. Zakharchenya. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 24, 3599 (1995).
- [8] L. Kou, D.C. Hall, H. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 26, 411 (1998).
- [9] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 10, 943 (1983).
- [10] A. Polman. *J. Appl. Phys.* **82**, 1, 1 (1997).
- [11] P.N. Favenec, H.L. Harldon, D. Moutonnet, M. Salvi, M. Gaunenau. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **301**, 181 (1993).
- [12] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode (GaN based Light Emitters and Lasers)*. Springer, Berlin Heidelberg (1997). P. 129.
- [13] R.G. Wilson, R.N. Schwartz, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu, J.M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 8, 992 (1994).
- [14] D.M. Hansen, R. Zhang, N.R. Perkins, S. Satvi, L. Zhang, K.L. Bray, T.F. Kuech. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 10, 1244 (1998).
- [15] А.А. Андреев, В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов. *ФТП* **33**, 1, 106 (1999).
- [16] S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, A.A. Andreev, C. Inglefield, J. Viner, V.Yu. Davydov, P.C. Taylor, H.P. Strunk. *J. Non-Cryst. Solid* **283**, 1–3, 173 (2001).
- [17] V.Yu. Davydov, Yu.E. Kitaev, J.N. Goncharuk, A.M. Tsaregorodtsev, A.N. Smirnov, A.O. Lebedev, V.M. Botnaruk, Yu.V. Zhilyaev, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O.K. Semchinova. *J. Cryst. Growth.* **189/190**, 656 (1998).
- [18] Myo Thaik, U. Hommerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 18, 2641 (1997).
- [19] А.А. Андреев, В.Г. Голубев, В.Ф. Мастеров, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, С.Б. Алдабергенова, П.К. Тейлор. *Письма в ЖЭТФ* **70**, 12, 780 (1999).
- [20] А.А. Каминский. *Лазерные кристаллы*. Наука, М. (1975). С. 108.
- [21] V.T. Gabrieljan, A.A. Kaminskii, L. Li. *Phys. Stat. Sol. (a)* **3**, k37 (1970).
- [22] J.B. Gruber, J.R. Henderson, M. Muramoto, K. Rajnak, J.G. Conway. *J. Chem. Phys.* **45**, 477 (1966).