

06;07

Особенности подавления люминесценции эрбия в пленках на основе фосфатных стекол при облучении ионами водорода

© О.Н. Горшков, А.В. Дмитриук, В.А. Камин, А.П. Касаткин,
М.Д. Михайлов, В.А. Новиков, А.Б. Чигинева, Ю.И. Чигиринский

Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail: lab10@phys.unn.ru;
ООО „СЕНСИС“, С.-Петербург
ЗАО „ХОЛОГРЭЙТ“, С.-Петербург
E-mail: gorshkov@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 6 октября 2003 г.

Исследовано влияние облучения ионами водорода и гелия на фотолюминесценцию в фосфатных пленках, легированных иттербием и эрбием. Обнаружено, что в случае облучения пленок ионами водорода происходит более эффективное подавление интенсивности фотолюминесценции ионов эрбия, а также, начиная с доз $\Phi \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, существенное снижение времени жизни фотолюминесценции по сравнению со случаем облучения пленок ионами гелия. Полученные результаты интерпретируются в рамках модели образования гидроксильных ОН-групп, являющихся эффективными каналами безызлучательной релаксации электронных возбуждений в исследуемом материале.

1. Введение. Одними из перспективных материалов для изготовления планарных усилителей в наиболее важном для коммуникационных приложений спектральном диапазоне 1.5–1.6 μm являются высококонцентрированные фосфатные стекла, легированные иттербием и эрбием. Чтобы максимально использовать излучение накачки при малой длине активного элемента и относительно низкой концентрации эрбия (около 1–2 wt.%), накачка полупроводниковым лазером с длиной волны 0.96–0.98 μm осуществляется в полосу поглощения иттербия, а эрбий возбуждается в результате безызлучательного переноса энергии от иттербия к эрбию. Одной из основных проблем, возникающих при разработке таких стекол, является задача обеспечения максимального квантового выхода люминесценции активатора — эрбия, так как стекла

с максимальным квантовым выходом обладают наименьшим порогом генерации. Известно, что люминесцентные свойства ионов эрбия в значительной степени зависят как от типа матрицы, так и от наличия в ней дефектов (отклонение от стехиометрии, наличие оборванных связей) и технологических примесей, в частности, от присутствия групп ОН [1], которые эффективно тушат люминесценцию эрбия в результате безызлучательного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму. Как показали эксперименты по облучению электронами и γ -квантами [2], в качестве примесных центров — тушителей люминесценции — могут выступать и радиационные центры окраски, особенно для активаторов, люминесцирующих в коротковолновой области спектра. Вместе с тем влияние радиационных дефектов и примесей, введенных методом ионной имплантации, в стеклах, активированных иттербием и эрбием, а также в планарных структурах на основе этих стекол, остается практически не исследованным. В настоящей работе представлены результаты по влиянию облучения ионами водорода и гелия на фотолюминесценцию (ФЛ) пленок на основе высококонцентрированного фосфатного стекла, легированного иттербием и эрбием.

2. Эксперимент. Пленки формировались на подложках из плавленного кварца и натриевого стекла методом ВЧ-магнетронного распыления [3] мишени, приготовленной из фосфатного стекла, содержащего Yb_2O_3 — 6.5 mol.% и Er_2O_3 — 1 mol.%. Структура как осажденных, так и отожженных пленок исследовалась методом рентгеновской дифракции на установке „Дрон-3“. Все исходные и отожженные в интервале температур до 650°C пленки были рентгеноаморфными.

Толщина и показатель преломления пленок измерялись на эллипсометре ЛЭФ-3М, оснащенный He–Ne-лазером ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Спектры ФЛ измерялись с помощью установки, изготовленной на базе однорешеточного монохроматора МДР-23 фирмы „Ломо“. Излучение регистрировалось InGaAs детектором фирмы „DILAS Co“. Возбуждение фотолюминесценции эрбия осуществлялось с помощью 1 W полупроводникового лазера на длине волны 0.98 μm . Время жизни фотолюминесценции эрбия (τ), под которым будем понимать время, за которое максимальная интенсивность ФЛ уменьшится на порядок, определялось по стандартной методике, использующей импульсную накачку.

Для повышения квантового выхода люминесценции эрбия сформированные пленки отжигались в атмосфере сухого кислорода в интервале температур 400–650°C. Пленки, отожженные при низких

температурах (400–450°C), отличаются низким по сравнению с исходным стеклом временем жизни возбужденного состояния эрбия и неэкспоненциальным законом затухания люминесценции, который характерен для статического механизма тушения, описываемого теорией Ферстера–Декстера–Галанина [2]. После отжига образцов при температуре 500–650°C время жизни люминесценции эрбия увеличивается в 5–10 раз и составляет $\tau_0 \cong 5$ ns, что близко к времени жизни в исходных стеклах, которые использовались в качестве мишеней при напылении. Интенсивность ФЛ (I) на единицу объема вещества в таких пленках также была близка к интенсивности объемных стекол соответствующего состава, что свидетельствовало о завершении синтеза соединения.

Исследуемые образцы фосфатных пленок облучались ионами гелия и водорода. Диапазон доз для ионов гелия составил $\Phi_{\text{He}^+} = 2 \times 10^{14} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, для ионов водорода $\Phi_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{15} \div 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Энергия ионов гелия равнялась $E(\text{He}^+) = 100 \text{ keV}$ ($R_p = 645.8 \text{ nm}$, $\Delta R_p = 148.1 \text{ nm}$), а ионов водорода $E(\text{H}^+) = 70 \text{ keV}$ ($R_p = 642.5 \text{ nm}$, $\Delta R_p = 98.4 \text{ nm}$). Энергии падающих частиц выбирались таким образом, чтобы пробеги ионов He^+ и H^+ были приблизительно одинаковыми и не превышали толщину пленок. Подбор режимов облучения проводился с помощью расчетов по программе „TRIM-91“. Указанные режимы позволили сравнивать изменение параметров ФЛ пленок при равенстве, во-первых, выделенных упругих потерь энергии падающих ионов, во-вторых, неупругих потерь этих ионов и, в-третьих, интегральных потерь энергии для гелия и водорода. Равенство суммарного количества вакансий, создаваемых в матрице в процессе упругих соударений ионов гелия и водорода, достигается при соотношении доз $\Phi_{\text{H}} : \Phi_{\text{He}} = 17 : 1$, равенство неупругих потерь — при соотношении доз $\Phi_{\text{H}} : \Phi_{\text{He}} = 1.35 : 1$ и полных потерь — при соотношении доз $\Phi_{\text{H}} : \Phi_{\text{He}} = 1.43 : 1$.

3. Результаты и их обсуждение. Спектры ФЛ исходных пленок, измеренные в диапазоне длин волн от 1.2 до 1.65 μm , имели форму, характерную для излучающих центров эрбия в кислородном окружении, и не отличались от спектров люминесценции в исходных стеклах. Максимум интенсивности люминесценции при $\lambda = 1.534 \mu\text{m}$ соответствует переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} [1,4].

Эксперименты показали, что в случае облучения ионами гелия интенсивность ФЛ с ростом дозы монотонно уменьшалась и составляла при $\Phi_{\text{He}^+} = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ примерно половину от первоначального

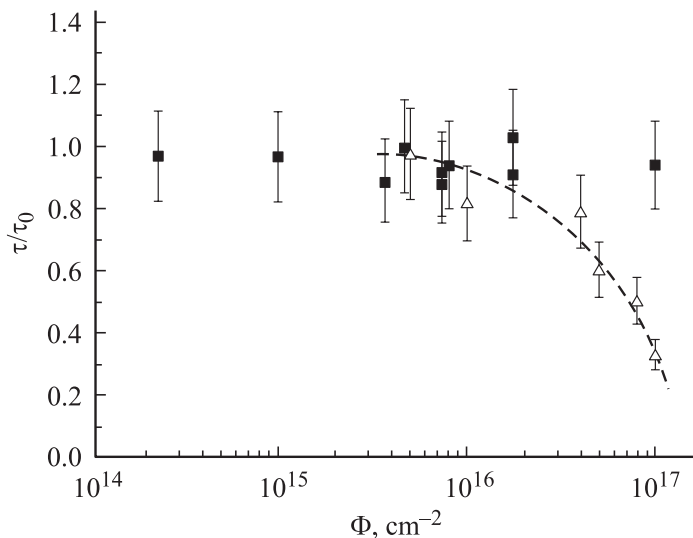


Рис. 1. Дозовая зависимость отношения τ/τ_0 для фосфатных пленок, облученных ионами гелия (\blacksquare) и водорода (\triangle), τ_0 , τ — время жизни фотолюминесценции эрбия в исходных и облученных пленках соответственно. Пунктирной линией показан качественный характер спада времени жизни ФЛ с ростом дозы при облучении пленок ионами водорода.

значения. При этом в указанном диапазоне доз время жизни τ в пределах экспериментальной ошибки оставалось практически неизменным (рис. 1), форма спектра люминесценции также не изменялась.

Необходимо отметить, что интенсивность ФЛ эрбия в иттербий-эрбиевых стеклах пропорциональна концентрации донора — иттербия, вероятности переноса энергии от иттербия к эрбию и квантовому выходу люминесценции эрбия. Вероятность переноса энергии зависит от наличия в материале дополнительных центров поглощения, например, радиационных центров окраски [2]. Так как полосы поглощения этих центров в фосфатных стеклах локализованы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [5], а энергия излучательного перехода $\text{Yb}^{3+} ({}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2})$ приблизительно в 1.5 раза больше, чем энергия перехода $\text{Er}^{3+} ({}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$, то можно ожидать, что влияние радиационных центров окраски на люминесценцию иттербия будет

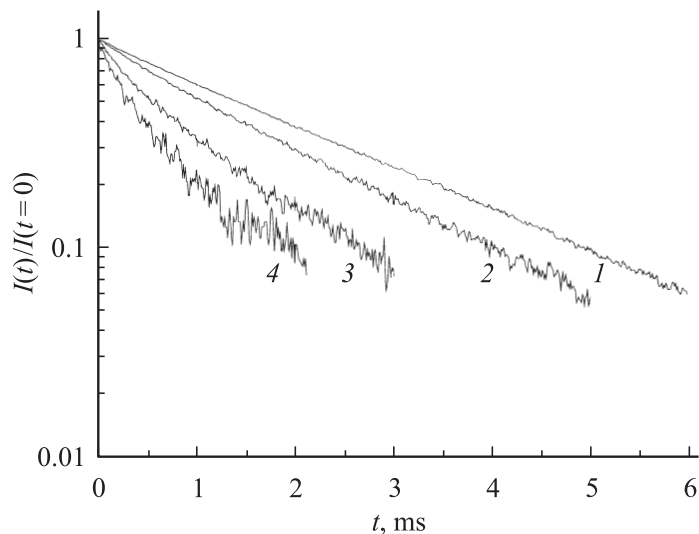


Рис. 2. Кинетические кривые распада люминесценции для фосфатной пленки в исходном состоянии (1) и после облучения ионами водорода с энергией $E = 70 \text{ keV}$ дозами $\Phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (2), $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (3), $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (4).

более сильным, чем в случае эрбия. Таким образом, уменьшение интенсивности ФЛ эрбия и постоянство времени жизни при облучении пленок ионами гелия можно объяснить уменьшением вероятности безызлучательного переноса энергии от иттербия к эрбию. Кроме того, существует прямой канал подавления ФЛ эрбия за счет радиационного разрушения излучающих иттербиевых и эрбиевых центров, например, из-за смещения атомов кислорода из положений равновесия.

Характер изменения параметров ФЛ в процессе имплантации водорода был существенно иным по сравнению с таковым в случае облучения ионами гелия. В частности, наблюдалось более эффективное тушение ФЛ (в 10 раз) при дозе ионов водорода $\Phi_{\text{H}^+} = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и полное ее подавление при $\Phi_{\text{H}^+} \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Дозовая зависимость времени жизни ФЛ в пленках, облученных ионами водорода дозами меньше $\Phi_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, была близка к соответствующей зависимости для ионов гелия. Это свидетельствует о том, что время жизни в

данном диапазоне доз весьма слабо контролируется как упругими, так и неупругими радиационными процессами. Однако начиная с указанной дозы, время жизни быстро уменьшалось (рис. 1), что может быть обусловлено включением дополнительного канала тушения ФЛ. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные, представленные на рис. 2. Видно, что при $\Phi_{\text{H}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ время распада ФЛ существенно сокращается, а кривая затухания ФЛ имеет существенно неэкспоненциальный характер.

Анализ экспериментальных результатов позволяет предположить, что в пленках, облученных ионами H^+ дозами $\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, проявляется химическое взаимодействие внедренного водорода с ионами матрицы. Расчеты показывают, что в результате облучения соединения преимущественно выбивается из положения равновесия кислород, который может вступать в связь с ионами водорода, образуя гидроксильные ОН-группы, являющиеся эффективными каналами безызлучательной релаксации электронных возбуждений в исследуемом материале [1]. Это согласуется с известными результатами по влиянию таких групп на время жизни ФЛ эрбия в объемных фосфатных стеклах [4]. При уровне легирования эрбием $N_{\text{Er}} > 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ОН-группы заметно проявляют себя при концентрации $N_{\text{OH}} = 5.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в случае равновесного их введения в фосфатную матрицу стекла. В нашем случае концентрация эрбия в облучаемых пленках составляла $N_{\text{Er}} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, и средняя по толщине облучаемого слоя ($R_p + \Delta R_p$) концентрация водорода равнялась, например: $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (при дозе ионов водорода $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), $1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при дозе $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), $4.0 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при дозе $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Таким образом, для всех этих доз ионов водорода в пленках были созданы условия, при которых могли быть сформированы ОН-группы с концентрацией не менее $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Однако, как было отмечено выше, влияние таких групп наблюдалось, только начиная с доз $\geq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при реализованных нами условиях эксперимента лишь часть ($\sim 1\%$) ионов H^+ образует ОН-группы в имплантированных слоях.

Представленные результаты показывают, что облучение ионами водорода кислородсодержащих фосфатных пленок приводит к более эффективному по сравнению с ионами гелия подавлению ФЛ и может быть связано с образованием ОН-групп, как это происходит в объемных фосфатных стеклах [1].

Список литературы

- [1] *Лазерные фосфатные стекла* / Под ред. М.Е. Жаботинского. М.: Наука, 1980. 352 с.
- [2] *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* // Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. М.: Наука, 1977. 311 с.
- [3] *Данилин Б.С.* // Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 327 с.
- [4] *Yan Y.* // Ph. D. Thesis. Technical University of Eindhoven, 1997. 101 p.
- [5] *Вильчинская Н.Н., Дмитрюк А.В., Игнатъев Е.Г.* и др. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 5. С. 1117–1119.