

06.3;07

©1995

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Yb^{3+} В ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ $a-Si:H$

*Е.И.Теруков, А.Н.Кузнецов, В.Х.Кудоярова,
А.Штурм, В.Фус*

В последнее время усиленное внимание уделяется полупроводниковым материалам, легированным редкоземельными элементами (РЗМ). Причина интереса — необычное поведение такой примеси в этих материалах и возможное практическое использование наблюдаемых эффектов при создании твердотельных лазеров и светодиодов нового типа. Так, в частности, наблюдаемая в них люминесценция определяется не межзонной рекомбинацией, а внутримолекулярными переходами редкоземельного иона. Энергетическое положение, наблюдаемое ФЛ, слабо зависит от материала матрицы и температуры и определяется лишь характером РЗМ иона. Механизм возбуждения РЗМ иона и участие в этом процессе матрицы является центральным и до сих пор не понятым вопросом в этой проблеме. Так, в случае Er^{3+} в кристаллическом кремнии наблюдается сильная зависимость ФЛ от способа получения легированных образцов (способа их оптической активации) [1] и сильная температурная зависимость эффекта (см., например, [2]), что делает затруднительным его наблюдение при комнатной температуре. С другой стороны, работы последних лет показали, что в пленках $a-Si:H$, легированных Er^{3+} , наблюдается слабая температурная зависимость Er^{3+} ФЛ вплоть до комнатных температур [3-5]. ФЛ легко детектируется, что открывает новые возможности для практического использования этого эффекта.

В настоящей работе впервые наблюдалась ФЛ Yb^{3+} иона в $a-Si:H$. Сравнительное исследование поведения ФЛ различных РЗМ, в частности Yb^{3+} и Er^{3+} в одинаковой матрице на образцах, полученных в рамках одной технологии, позволяют лучше понять механизм оптического возбуждения РЗМ ионов.

Пленки $a-Si:H$, легированные Er и Yb , получались методом MASD (magnetron assisted silane decomposition [7]). В качестве мишени использовался кристаллический кремний p -типа (КДБ-40) и металлический Yb (Er), чистота которых составляла 99.9%. Перед процессом напыления проводи-

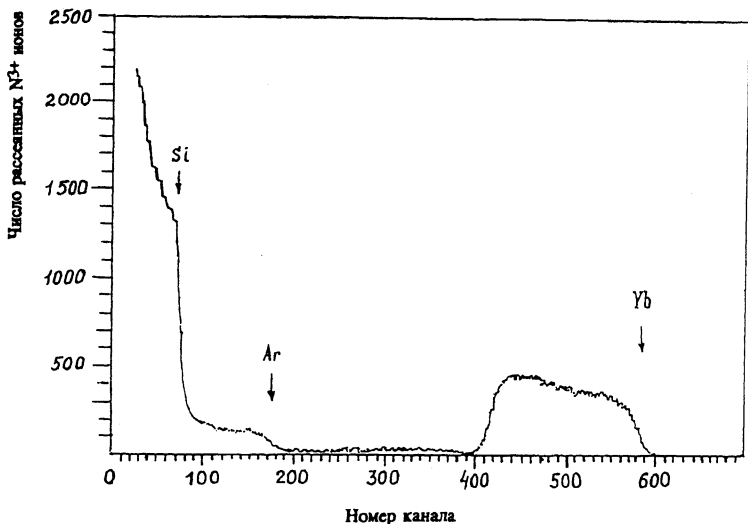


Рис. 1. Спектр обратного резерфордского рассеяния атомов Yb в пленках α -Si:H ($N_{Yb} = 4.7 \cdot 10^{20}$ ат/см³).

лось травление мишени в аргоновой плазме с целью удаления окисного слоя с поверхности РЗМ. Пленки напылялись на подложки из кристаллического кремния и оптического кварца. Условия напыления легированных образцов соответствовали условиям получения качественных образцов α -Si:H. В частности, температура подложки составляла 300°C, мощность разряда порядка 1 Вт · см⁻², рабочее давление $2 \cdot 10^{-3}$ Тор. В качестве рабочего газа использовалась силан-аргоновая смесь (25% силана +75% аргона).

Спектры ФЛ снимались при возбуждении криптоновым лазером с $\lambda = 649.6$ нм в диапазоне температур 35–300 К. Детектирование ФЛ осуществлялось охлажденным до азотной температуры германиевым детектором с использованием двойного монохроматора SPEX-1403. ФЛ спектры снимались с разрешением 20 Å.

Согласно данным ИК-спектроскопии, концентрация водорода в исследованном образце составляла 7 ат.%, а форма Si:H-связей, определяемая микроструктурой пленок, была типична для пленок, получаемых данным методом. Наличие Yb в пленках α -Si:H контролировалось с помощью метода обратного резерфордского рассеяния (RBS). На рис. 1 представлен типичный RBS спектр, из которого следует, что концентрация Yb равномерно распределена по толщине пленки. Концентрация Yb в пленке составляла $4.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

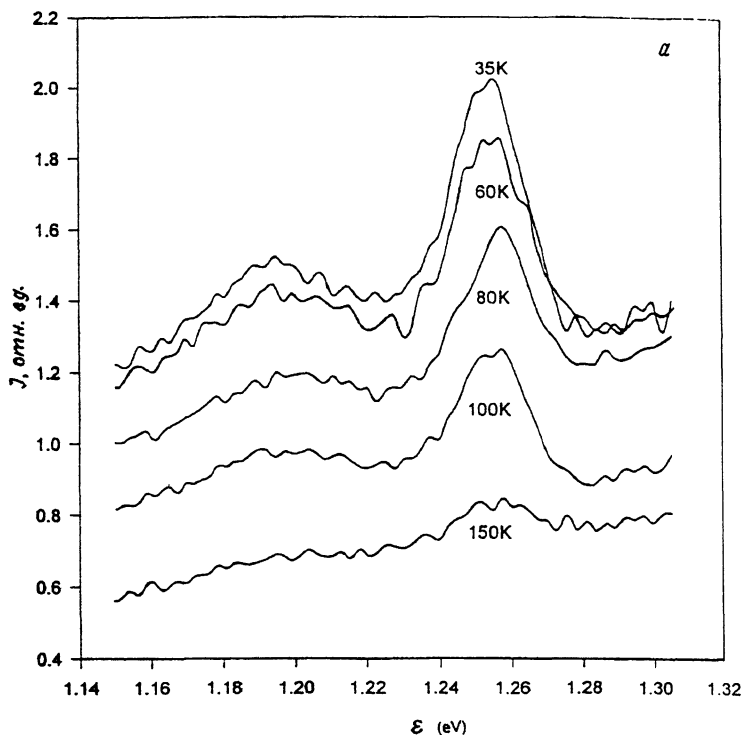


Рис. 2. Спектр ФЛ: *a* — *a*-Si:H(Yb³⁺) пленки при разных температурах ($\lambda_{\text{возб}} = 649.6$ нм, $P_{\text{возб}} = 700$ мВт/см²); *б* — *a*-Si:H(Yb³⁺+Er³⁺) пленки (1 — $\lambda_{\text{возб}} = 649.6$ нм, $P_{\text{возб}} = 100$ мВт/см², $T_{\text{изм}} = 35$ К; 2 — $\lambda_{\text{возб}} = 649.6$ нм, $P_{\text{возб}} = 200$ мВт/см², $T_{\text{изм}} = 35$ К).

На рис. 2, *a* представлены спектры ФЛ образцов *a*-Si:H(Yb³⁺), снятые в диапазоне температур 35–150 К. Наблюдаемый пик ФЛ в районе 1 мкм отвечает внутримолекулярному $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ переходу атома Yb³⁺ ($4f^{13}$) в матрице *a*-SiH. С увеличением температуры интенсивность пика уменьшается и при $T > 150$ К ФЛ практически исчезает. Одновременно с увеличением температуры наблюдается уменьшение фона, на котором наблюдается сигнал, связанный с собственной ФЛ в *a*-Si:H. Для сравнения поведения ФЛ атомов Yb³⁺ и Er³⁺ в *a*-Si-H матрице нами было осуществлено совместное легирование пленок этими элементами. Согласно данным RBS, концентрация Er³⁺ и Yb³⁺ была одинаковой по величине и составляла $4.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Спектр ФЛ этого образца представлен на рис. 2, *б*. Как видно из рисунка, интенсивность пика, связанного с молекулярным переходом $^4I_{13/3} \rightarrow ^4I_{15/2}$ атома Er³⁺ ($4f^{11}$), более чем на два порядка превышает интенсивность ФЛ, связанную с атомами Yb³⁺.

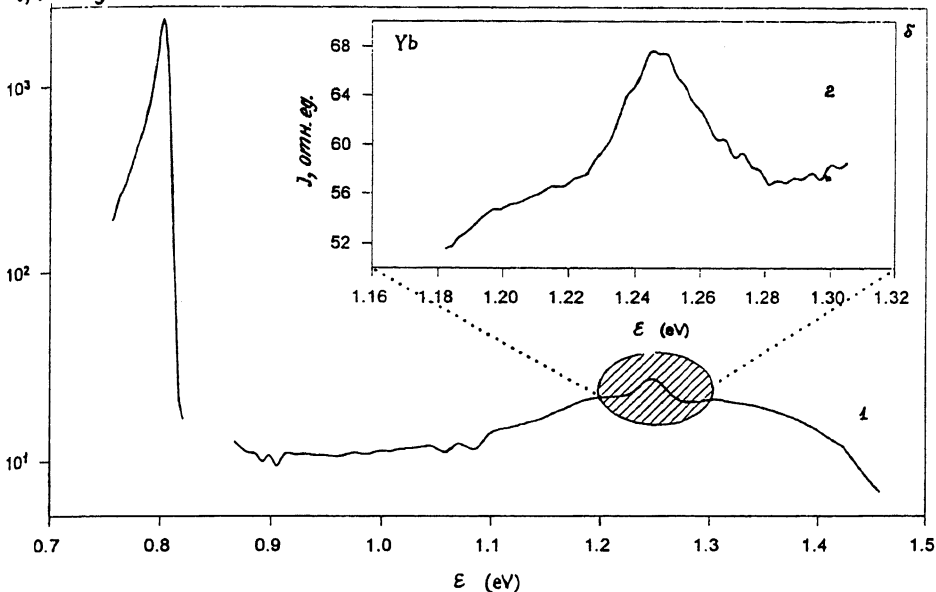


Рис. 2 (продолжение).

Причина такого поведения может быть связана с усилением Er^{3+} ФЛ за счет переизлучения атомов Yb^{3+} , если принять во внимание, что $h\omega_{\text{изл}}(\text{Yb}^{3+}) = h\omega_{\text{изл}}(\text{Er}^{3+})$ [7]. Однако проверка этого предположения путем сравнения этого образца с образцом $a\text{-Si:H}$, легированного только Er^{3+} , не подтвердили этого обстоятельства. При сравнимых концентрациях Er^{3+} в пленках $a\text{-Si:H}$, аналогичных мощностях возбуждения и тех же температурах измерения интенсивности Er^{3+} ФЛ в обоих образцах практически не отличались.

Наблюдаемое различие может быть связано, с одной стороны, с различной степенью оптической активности РЗМ-ионов в матрице $a\text{-Si:H}$, а с другой — с различным механизмом возбуждения оптически активированных атомов РЗМ.

На рис. 3, а представлены температурные зависимости интенсивностей собственной ФЛ в $a\text{-Si:H}$, ФЛ атомов Er^{3+} и Yb^{3+} в $a\text{-Si:H}$. Интересно отметить наличие корреляции в температурном поведении ФЛ в $a\text{-Si:H}$ и Yb^{3+} ФЛ и отсутствие таковой для образцов легированных Er . Причина такого поведения лежит, на наш взгляд, в различных механизмах оптического возбуждения атомов Er^{3+} и Yb^{3+} в $a\text{-Si:H}$. Энергетические диаграммы возможных оптических переходов

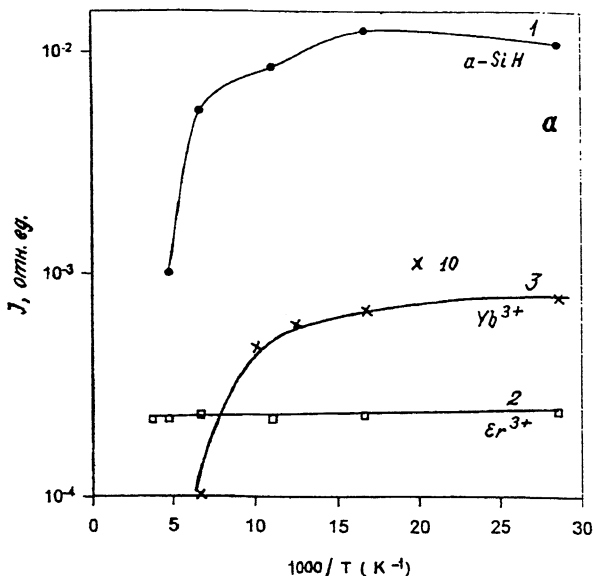


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей собственной ФЛ в $a\text{-Si:H}$ (1), Er^{3+} ФЛ (2), Yb^{3+} ФЛ (3) в $a\text{-Si:H}$ матрице (а). Энергетические диаграммы возможных оптических переходов в $a\text{-Si:H}$, Er^{3+} и Yb^{3+} ионах (б).

дов в $a\text{-Si:H}$ и РЗМ ионов представлены на рис. 3, б. Как следует из рисунка, при длине возбуждения $\lambda = 649.6$ нм в случае Er^{3+} иона следует ожидать прямого возбуждения $^4F_{9/2}$ уровня с последующим высвечиванием $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ перехода. В случае же Yb^{3+} иона возбуждение можно было осуществить только через матрицу за счет электронно-дырочной рекомбинации. Корреляция температурной зависимости излучательных каналов в этом случае свидетельствует, на наш взгляд, в пользу такого предположения. Известно [8], что в $a\text{-Si:H}$ с увеличением температуры наблюдается развал электронно-дырочных пар, участвующих в излучательной рекомбинации, за счет эмиссии носителей из хвостов обратно в зону. Этот процесс наблюдается в $a\text{-Si:H}$ при $T > 100$ К, и, как следствие, мы имеем уменьшение Yb^{3+} фотолюминесценции в районе этих температур.

Отсутствие такой корреляции в случае Er^{3+} ФЛ свидетельствует, на наш взгляд, в пользу прямого оптического возбуждения Er^{3+} иона. Хотя и в этом случае мы не исключаем полностью не прямое оптическое возбуждение через рекомбинационный процесс, однако этот механизм менее эффективен.

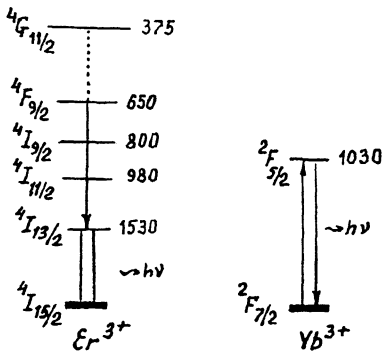
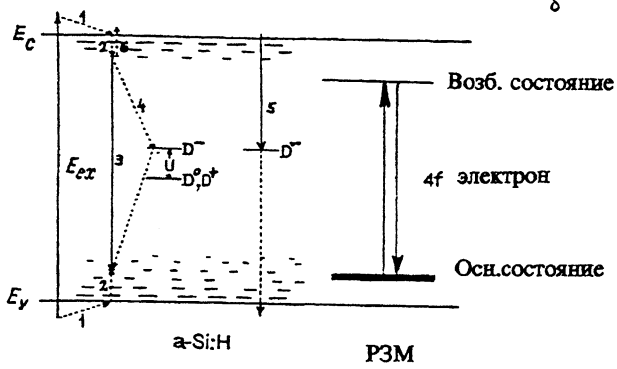


Рис. 3 (продолжение).

Известно [9], что в случае прямого оптического возбуждения интенсивность Er^{3+} ФЛ слабее зависит от температуры, что также свидетельствует в пользу высказанного предположения.

Таким образом, сравнение поведения ФЛ Er^{3+} и Yb^{3+} ионов в $a\text{-Si:H}$ позволяет сделать вывод, что при возбуждении криптоновым лазером с $\lambda = 649.6$ нм наблюдается прямое оптическое возбуждение в случае Er^{3+} иона и не прямое (с

передачей энергии за счет электронно-дырочной рекомбинации носителей в матрице) в случае Yb^{3+} иона. Прямому возбуждению отвечает более интенсивная ФЛ, обладающая слабой температурной зависимостью.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS N 93 1916. Один из авторов Е.И. Теруков благодарит Немецкое исследовательское общество (DFG) за финансирование пребывания в Марбурге.

Список литературы

- [1] *Rare Earth Doped Semiconductors.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. Vol. 301.
- [2] *Favennec P.N., Haridon H.L., Moutonnet D., Salvi M., Gauneau M.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V. 301. P. 181.
- [3] *Oestereich T., Switkowski G., Broser I.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 446.
- [4] *Kechouane M., Beldi N., Mohammed-Brahim T., Haridon H.L., Salvi M., Gauneau M., Favennec P.N.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V. 301. P. 133.
- [5] *Bresler M.S., Gusev O.B., Kudoyarova V.Kh., Kuznetsov A.N., Pak P.E., Terukov E.I., Yasievich I.N., Zakharchenya B.P., Fuhs W., Sturm A.* // Appl. Phys. Lett. 1995 (in press).
- [6] *Marachonov V., Rogachev N., Ishkalov I., Marachonov J., Terukov E., Chelnokov V.* // Non-Cryst. Sol. 1991. V. 137/138. P. 817.
- [7] *Masterov V.F.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1993. V. 301. P. 313.
- [8] *Street A.R.* // Advances in Physics. 1981. V. 30. P. 593.
- [9] *Isshiki H., Saito R., Kimura T.* // J.Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6993.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург
Университет им Филиппса
Марбург

Поступило в Редакцию
16 июня 1995 г.