

Люминесценция ионов эрбия в слоях кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния при сильном оптическом возбуждении

© В.Ю. Тимошенко, О.А. Шалыгина, М.Г. Лисаченко, Д.М. Жигунов, С.А. Тетеруков, П.К. Кашкаров, D. Kovalev*, M. Zacharias**, K. Imakita***, M. Fujii***

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Munich Technical University, Physics Department E16,
85747 Garching, Germany

** Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
06120 Halle, Germany

*** Kobe University, Department of EEE,
657-8501 Kobe, Japan

E-mail: vtim@vega.phys.msu.su

Исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции (ФЛ) легированных эрбием слоев кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния (nc-Si/SiO₂). Обнаружено, что оптическое возбуждение nc-Si может с высокой эффективностью передаваться расположенным в окружающем оксиде ионами Er³⁺. Эффективность передачи энергии увеличивается с ростом энергии квантов и интенсивности накачки. Показано, что процесс возбуждения ионов Er³⁺ успешно конкурирует с безызлучательной рекомбинацией в структурах nc-Si/SiO₂. Обнаружено уменьшение времени жизни Er³⁺ ФЛ при интенсивной оптической накачке, что указывает на достижение инверсной населенности в системе ионов Er³⁺. Полученные результаты свидетельствуют об исключительной перспективности легированных эрбием структур nc-Si/SiO₂ как активных сред для оптических усилителей и светоизлучающих устройств, работающих на длине волны 1.5 μm.

Работа финансировалась по проектам Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-02-17259 и 03-02-16647), CRDF (N RE2-2369), INTAS (N 03-51-6486) и выполнялась в ЦКП МГУ.

Интерес к исследованию фотолюминесценции (ФЛ) ионов эрбия Er³⁺ в кремниевых матрицах связан с необходимостью создания кремниевых оптоэлектронных приборов, работающих на длине волны 1.5 μm (переходы ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} во внутренней 4f-оболочке Er³⁺), которая соответствует минимуму поглощения волоконно-оптических линий связи [1,2]. Однако пока остается ряд нерешенных проблем. Так, например, при использовании в качестве матрицы кристаллического кремния (c-Si) наблюдается сильное температурное гашение ФЛ ионов Er³⁺, обусловленное их безызлучательным де-возбуждением вследствие обратной передачи энергии матрице [3]. В результате квантовый выход ФЛ образцов c-Si:Er при комнатной температуре оказывается весьма низким. Для легированного эрбием аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) температурное гашение ФЛ на длине волны 1.5 μm значительно меньше [4]. Анализ кинетики ФЛ ионов Er³⁺ в a-Si:H показал, что энергия электрон-дырочных пар передается ионам за достаточно короткие (субмикросекундные) времена, что обеспечивает высокую эффективность их возбуждения [5–7]. Однако вследствие наличия безызлучательных потерь энергии интенсивность ФЛ ионов Er³⁺ в a-Si:H(Er) пока недостаточна для применения данного материала в светоизлучающих устройствах.

Для преодоления указанных трудностей наиболее перспективным представляется легирование эрбием диэлектрической матрицы, содержащей слои кремниевых нанокристаллов (nc-Si) [8–11]. Необходимо отметить, что, хотя длина волны эрбиевой ФЛ практически не зависит от природы матрицы (вследствие экранировки

„рабочей“ 4f-оболочки Er³⁺ внешними электронными оболочками), эффективностью возбуждения ионов можно управлять, меняя свойства матрицы, например ширину ее запрещенной зоны и/или плотность электронных состояний дефектов и примесей в ней [1,3]. Это легко достигается в nc-Si-структурах, поскольку эффективная ширина запрещенной зоны нанокристаллов возрастает при уменьшении их размеров [12,13]. Кроме того, в нанокристаллах Si одновременно могут реализоваться как хорошая локализация носителей заряда в малых пространственных областях вблизи ионов Er³⁺, так и достаточно большие (сотни микросекунд) времена жизни электронного возбуждения [12,13]. В этом случае энергия фотовозбужденной электрон-дырочной пары может эффективно передаваться иону Er³⁺. Действительно, для легированных эрбием слоев nc-Si в матрице SiO₂ даже при комнатной температуре наблюдается интенсивная и стабильная ФЛ ионов Er³⁺ [9,10]. В связи с этим перспективными представляются слои квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в многослойных структурах nc-Si/SiO₂, характеризующихся высокой контролируемостью размеров нанокристаллов и расстояний между ними [11].

В настоящей работе проведено исследование спектров и кинетики ФЛ легированных эрбием образцов, содержащих кремниевые нанокристаллы в матрице оксида кремния, при различных уровнях возбуждения и температурах. Полученные данные позволили судить о возможности достижения инверсной населенности в системе ионов эрбия в таких структурах.

1. Образцы и методика эксперимента

Изучаемые в настоящей работе образцы nc-Si/SiO₂ были получены методом реактивного распыления (на подложку c-Si последовательно наносились слои SiO и SiO₂) [14] (серия 1) и методом распыления твердотельных мишеней в плазме высокочастотного разряда [15] (серия 2). Образцы подвергались термическому отжигу, в результате которого были сформированы нанокристаллы. Для различных образцов размеры нанокристаллов d составляли от 2 до 6 nm с точностью 0.5 nm. В часть образцов серии 1 были имплантированы ионы Er³⁺ с дозой $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (средняя концентрация $N_{\text{Er}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Образцы серии 2 содержали 0.1 at.% Er ($N_{\text{Er}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Для возбуждения ФЛ использовались непрерывный He–Cd-лазер (энергия квантов $\hbar\omega = 2.8 \text{ eV}$), импульсный N₂-лазер ($\hbar\omega = 3.7 \text{ eV}$, длительность импульса $\tau \sim 10 \text{ ns}$, энергия в импульсе $E \leq 1 \mu\text{J}$, частота следования импульсов $\nu \sim 100 \text{ Hz}$) и импульсный лазер на парах меди ($\hbar\omega = 2.4$ и 2.1 eV , $\tau \sim 20 \text{ ns}$, $E \leq 10 \mu\text{J}$, $\nu \sim 12 \text{ kHz}$). Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 1.5 mm. Спектры и кинетика ФЛ регистрировались с использованием автоматизированных спектрометров, дополненных фотоэлектронным умножителем, CCD-камерой, а также InGaAs-фотодиодом с постоянной времени $\sim 0.5 \text{ ms}$. Измеренные спектры корректировались на спектральный отклик системы.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ нелегированных и легированных Er образцов серии 1. Спектр экситонной ФЛ в нелегированных структурах представляет собой широкую полосу (полуширина на половине высоты $\sim 0.3 \text{ eV}$) с максимумом в области 1.3–1.6 eV [14]. Отметим, что квантовый выход ФЛ изучаемых образцов достигал 1%, что указывает на относительно низкую эффективность процессов безызлучательной рекомбинации по сравнению с таковой для других видов кремниевых структур [16]. Внедрение в исследуемые образцы ионов Er³⁺ приводило к подавлению экситонной ФЛ (в $\sim 10^2$ раз) и появлению интенсивной полосы ФЛ в области 0.8 eV, характерной для внутрицентровых переходов $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в Er³⁺. В то же время эффективность ФЛ ионов Er³⁺ в матрице однородного аморфного SiO₂ была крайне мала при используемом нерезонансном возбуждении [14]. Таким образом, возбуждение ионов Er³⁺ в наших образцах происходит не за счет прямого оптического возбуждения, а в результате переноса энергии от экситонов в nc-Si к иону Er. Количественной характеристикой такого переноса может служить отношение квантового выхода ФЛ ионов Er³⁺ к аналогичной величине для экситонной ФЛ.

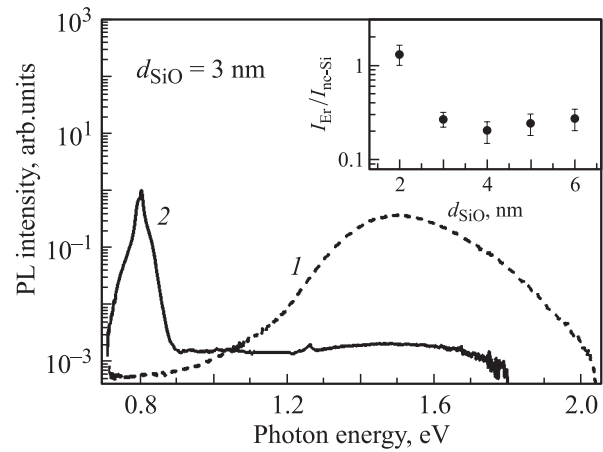


Рис. 1. Спектры ФЛ нелегированных (1) и легированных Er (2) образцов серии 1 с размерами nc-Si $d = 3 \text{ nm}$. На вставке — зависимость отношения интегральных интенсивностей ФЛ ионов Er³⁺ в легированных образцах и экситонной ФЛ в нелегированных структурах от размеров нанокристаллов. Возбуждение: $E_{\text{exc}} = 3.6 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$.

На вставке к рис. 1 представлена зависимость указанного отношения от размера nc-Si. Видно, что это отношение составляет 0.3–0.4 для структур с $d = 3\text{--}6 \text{ nm}$ и возрастает до 2 для $d = 2 \text{ nm}$. В последнем случае число фотонов, излучаемых образцом nc-Si/SiO₂:Er, двукратно превышает число фотонов, излучаемых нелегированной структурой. Этот факт указывает на частичное подавление канала безызлучательной рекомбинации в nc-Si вследствие конкуренции с процессом передачи оптического возбуждения к ионам Er³⁺. Такой процесс более вероятен в образцах с малыми размерами нанокристаллов в результате вовлечения высокоэнергетических состояний ионов Er³⁺ [17].

Отметим, что, как следует из спектров низкотемпературной ФЛ [17], подавление экситонной ФЛ, обусловленное процессами переноса энергии от nc-Si к ионам Er³⁺ с участием фононов, составляет менее 0.1% от общего уровня подавления экситонной ФЛ, вызванного внедрением ионов Er³⁺. Это указывает на наличие гораздо более сильного механизма переноса энергии, например резонансного кулоновского взаимодействия между экситонами в nc-Si и близкорасположенными ионами Er³⁺ в SiO₂.

Нами были исследованы зависимости интенсивности ФЛ структур nc-Si/SiO₂:Er от интенсивности оптической накачки импульсным и непрерывным излучением лазеров. На рис. 2 представлены такие зависимости при возбуждении наносекундными импульсами N₂-лазера. Видно, что с ростом уровня возбуждения интенсивность экситонной ФЛ в нелегированных образцах отклоняется от линейной зависимости, что вызвано возрастанием вероятности Оже-рекомбинации в nc-Si при высоких интенсивностях накачки. Однако в легированных образцах данная зависимость остается линейной, что ука-

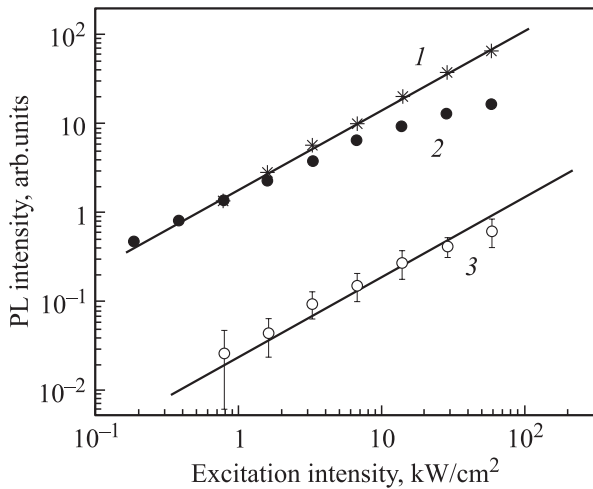


Рис. 2. Зависимости интенсивностей ФЛ ионов Er^{3+} (1) и кремниевых нанокристаллов в образцах nc-Si/SiO_2 (2) и $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ (3) (серия 1) от интенсивности накачки N_2 -лазера ($E_{\text{exc}} = 3.6 \text{ eV}$, $\tau_{\text{exc}} = 10 \text{ ns}$). Сплошными линиями показаны линейные зависимости.

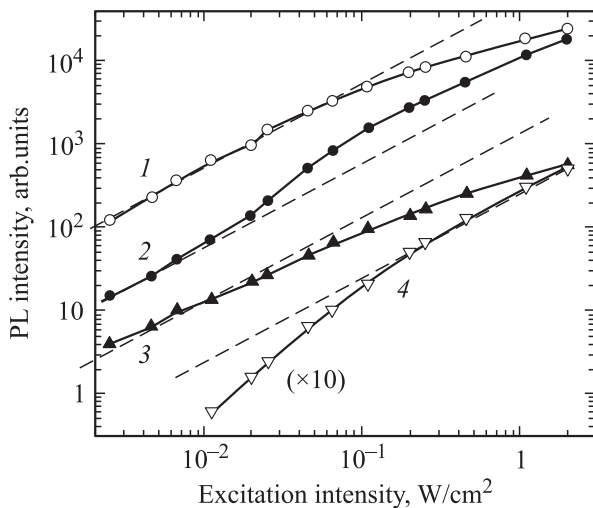


Рис. 3. Зависимости интенсивностей ФЛ образца серии 1 ($d = 3 \text{ nm}$) от интенсивности накачки He-Cd-лазера ($E_{\text{exc}} = 2.8 \text{ eV}$): 1 — nc-Si (1.6 eV), 2 — nc-Si:Er (1.6 eV), 3 — nc-Si:Er (0.8 eV), 4 — nc-Si:Er (1.26 eV). Штриховыми линиями показаны линейные зависимости. $T = 10 \text{ K}$.

зывает на ослабление темпа Оже-рекомбинации. Последнее, по-видимому, обусловлено наличием конкурирующего процесса переноса энергии от нанокристаллов к ионам Er^{3+} . Отметим, что при данных условиях возбуждения зависимость интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} также линейна.

На рис. 3 представлены зависимости интенсивности экситонной и эрбиевой ФЛ от уровня возбуждения непрерывной накачкой. Для экситонной ФЛ в легированных образцах наблюдается сублинейная зависимость при $I_{\text{exc}} > 0.1 \text{ W/cm}^2$. В то же время в легированных Er^{3+} образцах экситонная ФЛ не только

не насыщается, но и становится сверхлинейной при $I_{\text{exc}} > 0.02 \text{ W/cm}^2$, что свидетельствует о подавлении безызлучательных процессов для экситонов (Оже-рекомбинации и передачи энергии ионам Er^{3+}). Одновременно интенсивность ФЛ на 0.8 eV проявляет тенденцию к насыщению. Такое поведение эрбиевой ФЛ может быть вызвано двумя причинами. Прежде всего, с ростом числа возбужденных ионов увеличивается вероятность процесса кооперативной апконверсии [18], которая приводит к сублинейной зависимости интенсивности ФЛ, соответствующей переходам $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, и к сверхлинейной зависимости для переходов $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Как видно из рис. 3 (кривая 4), в интересующей нас области накачки зависимость интенсивности ФЛ для переходов со второго возбужденного состояния $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1.26 eV) является линейной. Таким образом, в наших образцах явление апконверсии не может приводить к насыщению интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} .

Более вероятной причиной насыщения эрбиевой ФЛ может быть переход большинства ионов Er^{3+} в возбужденное состояние, т.е. возникновение в этой системе инверсной населенности. Для проверки этого предположения было рассчитано отношение концентрации ионов Er^{3+} в первом возбужденном состоянии N_1 к их полной концентрации N_{Er} . Для этого измерялась кинетика нарастания и спада интенсивности ФЛ Er^{3+} при возбуждении образца $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ (серия 2) прямоугольным лазерным импульсом квазинепрерывного лазера на парах меди (рис. 4). Аппроксимируя фронты нарастания и спада ФЛ моноэкспоненциальными функциями, удалось определить соответствующие времена при различных интенсивностях возбуждения (вставка на рис. 4). Из системы кинетических уравнений (см., например, [18]) можно получить выражение для относи-

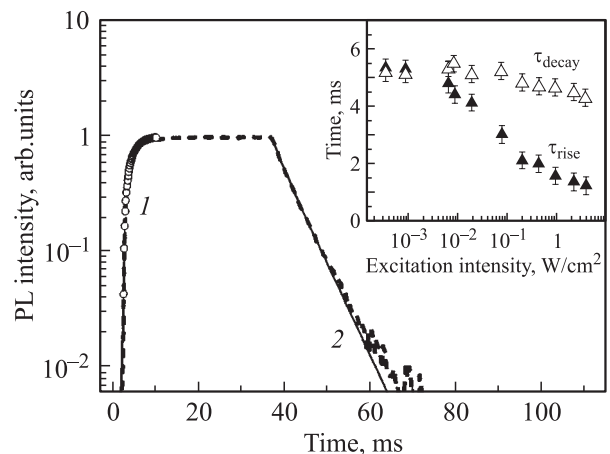


Рис. 4. Кинетика эрбиевой ФЛ (0.8 eV) структур $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ серии 2 при 40 ms возбуждении лазером на парах меди (штриховая линия) и аппроксимации фронтов нарастания и спада функциями $1 - \exp(-t/\tau_{\text{rise}})$ (1) и $\exp(-t/\tau_{\text{decay}})$ (2) соответственно. На вставке приведены зависимости времен нарастания и спада ФЛ от интенсивности накачки. $E_{\text{exc}} = 2.14$ и 2.43 eV , $T = 300 \text{ K}$.

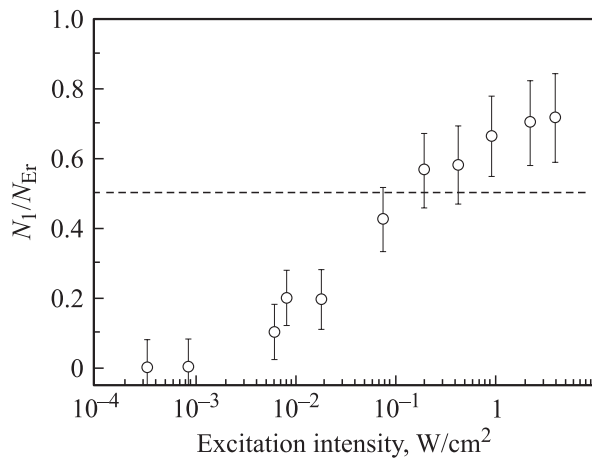


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации возбужденных ионов Er^{3+} (N_1/N_{Er}) в образце $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ серии 2 от интенсивности накачки. $E_{\text{exc}} = 2.14$ и 2.43 eV, $T = 300$ K. Штриховая линия соответствует уровню $N_1/N_{\text{Er}} = 0.5$ (достижение эрбием инверсной населенности).

тельной концентрации ионов в первом возбужденном состоянии

$$N_1/N_{\text{Er}} = 1 - \tau_{\text{rise}}/\tau_{\text{decay}}, \quad (1)$$

где τ_{rise} и τ_{decay} — времена нарастания и спада ФЛ соответственно. На рис. 5 представлена зависимость рассчитанной по формуле (1) относительной концентрации N_1/N_{Er} от уровня возбуждения. Видно, что инверсная населенность ($N_1/N_{\text{Er}} > 0.5$) достигается при интенсивностях возбуждения, превышающих 0.1 W/cm^2 . Отметим, что для серии 1 вследствие больших N_{Er} для достижения инверсной населенности требовалась более мощная накачка. Необходимая для инверсной населенности накачка снижалась с ростом энергии квантов накачки и понижением температуры образцов. Одновременно с появлением инверсной населенности фиксировалось укорочение τ_{decay} , что могло быть связано с уменьшением времени жизни ионов в возбужденном состоянии вследствие роста вклада вынужденных оптических переходов. Другой причиной сокращения τ_{decay} может быть обратный перенос энергии от Er^{3+} к nc-Si , который возможен в случае перехода иона в высшее возбужденное состояние в результате его двойного возбуждения. Для выяснения природы наблюдаемого эффекта необходимы дальнейшие исследования. В то же время отметим, что увеличение вклада вынужденных переходов в Er^{3+} , очевидно, может быть достигнуто при оптимизации параметров образцов, а также при формировании волноводных структур.

Таким образом, проведенные исследования показали, что нелегированные структуры nc-Si/SiO_2 характеризуются достаточно высоким квантовым выходом экситонной ФЛ в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. В легированных эрбием структурах вследствие эффективной передачи энергии от экситонов

в nc-Si к ионам Er^{3+} в SiO_2 наблюдается интенсивная ФЛ на $1.5 \mu\text{m}$. При высоких уровнях оптического возбуждения процесс передачи энергии может успешно конкурировать с безызлучательной Оже-рекомбинацией в nc-Si . Установлено, что при интенсивной оптической накачке может быть достигнута инверсная населенность в системе Er^{3+} , что в совокупности с высокой эффективностью их ФЛ представляет практический интерес при разработке оптических усилителей и светоизлучающих устройств на $1.5 \mu\text{m}$.

Список литературы

- [1] G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Rare Earth Doped Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. MRS, Pittsburgh (1993). V. 301.
- [2] K. Iga, S. Kinoshita. Progress Technology for Semiconductors Lasers. Springer Ser. Mater. Sci. Springer-Verlag, Berlin (1996). V. 30.
- [3] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, D. Carey. J. Appl. Phys. **78**, 6, 3874 (1995).
- [4] W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser, M.S. Bresler, O. Guseva, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, I.N. Yassievich. Phys. Rev. B **56**, 15, 9545 (1997).
- [5] E.A. Konstantinova, B.V. Kamenev, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov. J. Non-Cryst. Sol. **282**, 2–3, 321 (2001).
- [6] B.V. Kamenev, V.Yu. Timoshenko, E.A. Konstantinova, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, P.K. Kashkarov. J. Non-Cryst. Sol. **299-302**, 668 (2002).
- [7] 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).
- [8] A.J. Kenyon, C.E. Chryssou, C.W. Pitt, T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, N. Sharma, C.J. Humphreys. J. Appl. Phys. **91**, 1, 367 (2002).
- [9] K. Watanabe, M. Fujii, S. Hayashi. J. Appl. Phys. **90**, 9, 4761 (2001).
- [10] M. Schmidt, M. Zacharias, S. Richter, P. Fisher, P. Veit, J. Blasing, B. Breeger. Thin Solid Films **397**, 211 (2001).
- [11] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Shcholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Phys. Lett. **80**, 4, 661 (2002).
- [12] D.J. Lokwood, Z.H. Liu, J.M. Baribeau. Phys. Rev. Lett. **76**, 3, 539 (1996).
- [13] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys. **82**, 3, 909 (1997).
- [14] П.К. Кашкаров, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, В.Ю. Тимошенко, Б.В. Каменев, М. Schmidt, J. Heitmann, M. Zacharias. ЖЭТФ **124**, 6, 1255 (2003).
- [15] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B **62**, 24, 16 820 (2000).
- [16] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. MRS Bull. **23**, 4, 25 (1998).
- [17] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett. **84**, 14, 2512 (2004).
- [18] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negr. Phys. Rev. B **67**, 245 301 (2003).