

Процессы самоорганизации и оптическая активация ионов Er в пленках аморфного гидрированного кремния, легированного Er

© М.М. Мездрогина, Г.Н. Мосина, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова

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

(Получена 29 ноября 2000 г. Принята к печати 30 ноября 2000 г.)

Исследован процесс формирования оптически активных центров в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных методом магнетронного распыления мозаичной мишени, содержащей Er с примесью кислорода. В результате исследования микроструктуры пленок методом электронной микроскопии обнаружены кристаллиты с размерами от 5 до 50 нм в зависимости от концентрации Er. Сделано предположение о влиянии на величину полосы интенсивности фотолюминесценции в области 1.54 мкм не только локального окружения иона Er, но и процессов самоорганизации.

Проблема оптической активации ионов эрбия (Er^{3+}) в матрице кремния представляет большой интерес в связи с возможностью разработки на основе этого материала излучателей на длину волны $\lambda = 1.54$ мкм, используемых в волоконно-оптических линиях связи.

Оптически активными центрами в пленках аморфного гидрированного кремния, легированного Er, $a\text{-Si:H(Er)}$, согласно данным работы [1], являются кластеры $[\text{Er-O}]$ с локальной симметрией окружения Er^{3+} , аналогичной таковой в Er_2O_3 . В то же время имеется некоторое различие в локальной симметрии окружения атомов Er в кластерах $[\text{Er-O}]$ в аморфном и кристаллическом кремнии, что объясняется разной структурой матриц.

Показано также, что отжиг пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ не приводит к изменениям локальной структуры в ранее сформированных кластерах $[\text{Er-O}]$, что возможно при условии образования достаточно большого кластера с размерами порядка постоянной решетки Er_2O_3 . Известно, что постоянная решетки Er_2O_3 в кубической сингонии равна 10.548 Å.

В работе [2] исследован процесс формирования оптически активных центров в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных различными методами осаждения. Показано, что только при использовании метода магнетронного распыления мозаичной мишени, содержащей Er с примесью кислорода (не менее 0.10–0.12%), наблюдается концентрационная зависимость интенсивности полосы фотолюминесценции (ФЛ) $\lambda = 1.54$ мкм от содержания Er. В случае использования особо чистого Er концентрационной зависимости не наблюдается. Также было показано, что, поскольку реакция образования комплексов $[\text{Er-O}]$ в газовой фазе маловероятна, преимущество магнетронного метода распыления состоит в большой скорости роста пленок, а при использовании мозаичной мишени с достаточной концентрацией примеси кислорода — в существовании сформированных комплексов $[\text{Er-O}]$. Спектр ФЛ в области $\lambda = 1.54$ мкм при оптимальной концентрации Er, когда наблюдается максимальная интенсивность ФЛ, имеет ряд пиков. Кроме того, можно отметить, что при изменении концентрации максимум интенсивности полосы ФЛ $\lambda = 1.54$ мкм имеет немонотонный сдвиг: при увеличении концентрации Er

до 1.08% — в коротковолновую, а при дальнейшем увеличении концентрации — в длинноволновую область.

Совокупность полученных авторами данных позволяет сделать предположение о влиянии на величину интенсивности ФЛ $\lambda = 1.54$ мкм не только локального окружения иона Er, но и размеров кластеров.

Цель данной работы — исследование влияния размеров кластеров (процесса самоорганизации) при образовании комплексов $[\text{Er-O}]$ на оптическую активацию ионов Er^{3+} в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$.

В работе [3] рассматривается влияние размеров нанопроволок от 9.5 нм до нескольких сотен нанометров на сдвиг положения максимума ФЛ при уменьшении диаметра, что объясняется наличием квантового эффекта в нанопроволоках. Следует отметить, что спектры ФЛ [3] не имеют каких-либо особенностей и пиков при изменении положения максимума интенсивности ФЛ от 624 нм (1.99 эВ) до 783 нм (1.58 эВ), причем полуширина на полувысоте (FWHM) составляет 160 нм для 1.99 эВ.

В работе [2] FWHM равна 23 нм при оптимальной концентрации Er, позволяющей иметь максимальное значение интенсивности полосы ФЛ 1.54 мкм.

Таким образом, авторы данной работы, как и в авторе [3], предполагают наличие влияния квантовых размерных эффектов на процессе оптической активации ионов Er^{3+} в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$.

Эксперимент

Микроструктура пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ была исследована с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 1, а представлена микроструктура и приведены дифрактограммы пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с различными концентрациями эрбия. Зависимости интенсивности полосы ФЛ $\lambda = 1.54$ мкм от концентрации эрбия C_{Er} приведены на рис. 2.

На рис. 1, а показана микроструктура пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с концентрацией эрбия $C_{\text{Er}} = 1.08\%$. Видно, что в аморфной пленке присутствует мелкокристаллическая структура второй фазы. Размеры кристаллитов изменяются от 5 до 50 нм. Дифрактограмма этой

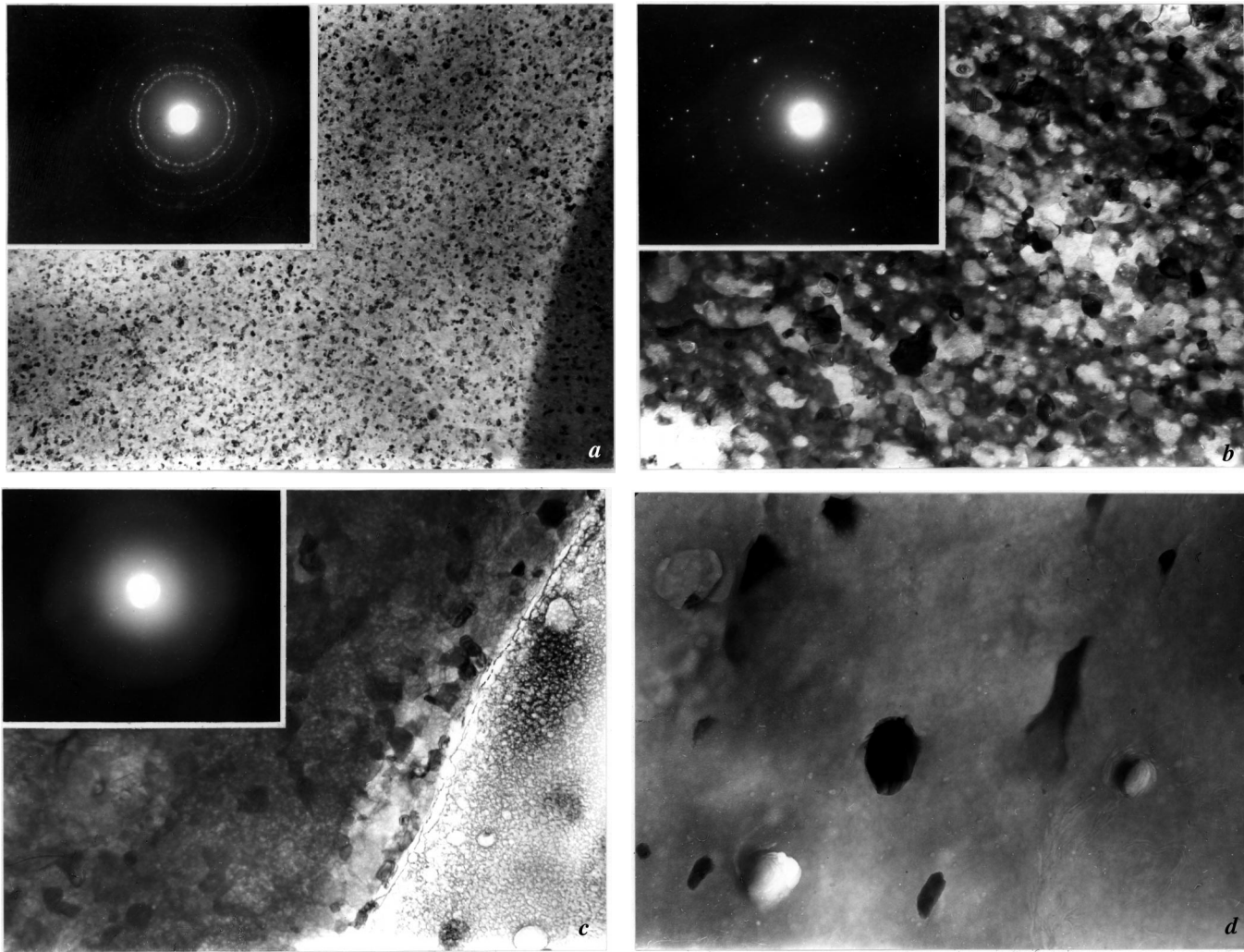


Рис. 1. Микроструктура пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с концентрациями эрбия C_{Er} , %: a — 1.08, b — 0.79, c, d — 0.34. На вставках — микродифракционная картина.

структуры (вставка в верхней части рисунка) представляет собой набор колец. Расшифровка картины показала, что межплоскостные расстояния d на дифракционной картине соответствуют межплоскостным расстояниям Er_2O_3 (см. таблицу). Средняя плотность частиц составляет $\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 1, b показана микроструктура пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с концентрацией эрбия $C_{\text{Er}} = 0.79\%$. В этом случае пленка $a\text{-Si:H(Er)}$ имеет ячеистую структуру. В ячейках кристаллизуется новая фаза, повторяющая форму ячеек. Размеры частиц изменяются от 50 до 250 нм, плотность их составляет $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. На микродифракционной картине этой пленки также имеются рефлексы фазы Er_2O_3 (таблица).

На рис. 1, c показана микроструктура пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с концентрацией эрбия $C_{\text{Er}} = 0.34\%$. Поры в этой пленке, в отличие от предыдущих с концентрациями эрбия $C_{\text{Er}} = 1.08$ и 0.79% , — более крупные. На фоне пор наблюдается слабо выраженное формирование второй фазы. На рисунке хорошо видны малоконтрастные кристаллиты с размерами, близкими к

диапазону 50–250 нм. В микродифракционную картину пленки кристаллиты не вносят своего вклада, поскольку в ней наблюдаются только два диффузионных кольца от аморфной фазы (таблица).

Межплоскостные расстояния по данным просвечивающей электронной микроскопии

$C_{\text{Er}} = 1.08\%$		$C_{\text{Er}} = 0.79\%$		$C_{\text{Er}} = 0.34\%$	
$d, \text{Å}$	$d(\text{Er}_2\text{O}_3), \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$d(\text{Er}_2\text{O}_3), \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$d(\text{Si}), \text{Å}$
2.59	2.631	2.6	2.631	3.20	3.138
2.23	2.243	2.466	2.48	0.95	0.9599
1.526	1.521	2.24	2.243		
1.50	1.49	1.526	1.521		
1.343	1.349	1.51	1.490		
		1.343	1.349		

Примечание. d — экспериментальные значения, полученные из дифрактограмм; $d(\text{Er}_2\text{O}_3)$ — табличные значения для кубического Er_2O_3 с постоянной решетки 10.548 Å; $d(\text{Si})$ — табличные значения для кубического Si.

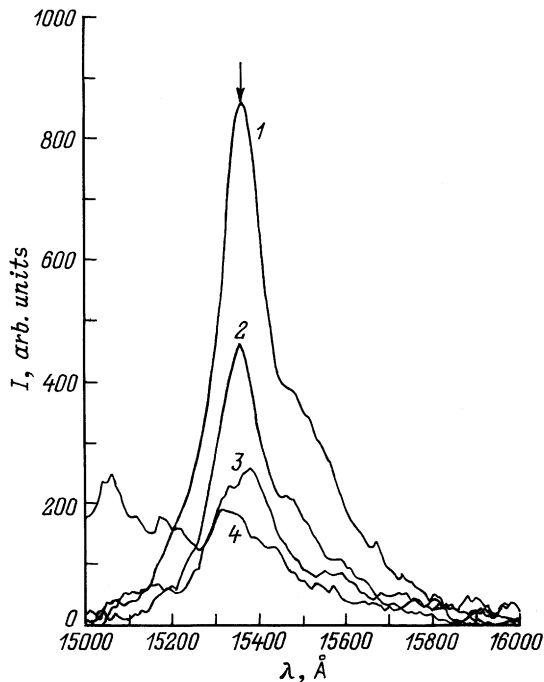


Рис. 2. Изменение интенсивности фотолуминесценции при 300 К для пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ с концентрацией эрбия C_{Er} , %: 1 — 1.08, 2 — 0.79, 3 — 0.34, 4 — 1.42.

Тип микроструктуры пленок достаточно хорошо коррелирует с видом спектров ФЛ $\lambda = 1.54 \mu\text{м}$, что видно при сравнении рис. 1 и 2: уменьшение размеров кристаллитов приводит к увеличению интенсивности ФЛ.

Обсуждение результатов

В работе [4] рассматривается механизм передачи энергии возбуждения ионам эрбия с помощью методик время-разрешенной фотолуминесценции и экситонной спектроскопии, в результате чего была предложена феноменологическая модель возбуждения. Не рассматривая детально эту сложную модель, остановимся на одном из основных ее выводов — обязательное наличие микрокристаллитов. Отличительной особенностью наличия микрокристаллитов, как известно, являются необычные электрические и магнитные характеристики, обусловленные большими отношениями поверхности к объему. Согласно модели, предложенной в вышеупомянутой работе, энергия возбуждения передается от экситонов в нанокристаллитах к иону Er^{3+} , где осуществляется излучательная рекомбинация, в результате которой происходит внутризонный переход на незаполненной $4f$ -оболочке Er и наблюдается ФЛ $\lambda = 1.54 \mu\text{м}$.

В исследуемых в данной работе пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ при использовании не очищенного от примеси кислорода Er наиболее вероятным механизмом образования кристаллитов является следующий: комплексы $[\text{Er-O}]$, поступающие на подложку непосредственно из мишени, имеют малую подвижность по поверхности в силу

относительно низкой температуры подложки (300°C), большого размера комплексов и, вероятно, неполного насыщения оборванных связей. Наибольшую подвижность по поверхности подложки имеют комплексы SiH^{3-} с полностью насыщенными связями, но их концентрация относительно мала при большой скорости осаждения, что характерно для метода магнетронного распыления. Все реакции, происходящие на поверхности подложки [5], будут приводить к образованию комплексов $[\text{Si-O}]$, для которых характерна наиболее низкая энергия образования и наибольшая вероятность процесса, а также к образованию силицидов эрбия — комплексов $[\text{Er-Si}]$, обладающих большей энергией образования. Лимитирующей стадией протекания данных процессов является наличие кислорода на поверхности растущей пленки, который может уходить в газовую фазу вследствие реакций с атомарным водородом, поступающим на поверхность растущей пленки из плазменного разряда.

Очевидно, что при изменении концентрации кислорода будет меняться и тип связей кремния с кислородом в пленке $a\text{-Si:H(Er)}$: вместо связей Si-O-Si , характерных для пленок $a\text{-Si:H}$, будут наблюдаться связи O-Si-O , характерные для соединений $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$. Размеры кристаллитов будут определяться величинами поверхностных энергий и концентраций компонентов. Если рассматривать процессы, протекающие с большими скоростями нанесения пленок — при магнетронном распылении на постоянном токе и высокочастотном распылении, то первый метод явно предпочтительнее для формирования оптически активных центров. При использовании магнетрона при большой скорости нанесения не происходит интенсивной бомбардировки растущей пленки, как в случае ВЧ распыления. Таким образом, именно при использовании магнетронного распыления при оптимальной концентрации Er и O в мишени существенную роль играют процессы самоорганизации, т.е. переход "беспорядок" — "порядок" вследствие структурной неустойчивости, когда происходит уменьшение энтропии. Показано, что процесс самоорганизации — последовательность неравновесных фазовых переходов, возникающих при неаддитивном уменьшении одного или нескольких бифуркационных параметров [6]. Известно, что величина поверхностной энергии окислов типа $\text{Si}_{1-x}\text{O}_x$, $\text{Er}_{1-x}\text{O}_x$ больше поверхностной энергии силицидов $\text{Si}_{1-x}\text{Er}_x$, Si, Er. Размеры кристаллитов, по-видимому, также будут изменяться в соответствии с разницей в величинах поверхностных энергий [7,8]. Можно предположить, что наибольшие размеры будут у комплексов $[\text{Er-O}]$, $[\text{Si-O}]$; наименьшие размеры в этом ряду соединений будут у $[\text{Er-Si}]$. Вероятно, комплексы $[\text{Si-Er}]$ с минимальными размерами обладают необходимой и достаточной для передачи энергии экситонов [4], т.е. служат своего рода "спусковым крючком" в сложном процессе формирования процесса передачи энергии ионам Er^{3+} при оптимальной концентрации последних. Роль окислов $[\text{Si-O}]$ при этом состоит лишь в формировании оптимальной концентрации и размеров

комплексов [Er–O]. Согласно данным работы [9], ближайшим окружением эрбия в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ является кислород; следующим в окружении будет кремний. Показано также, что с возрастанием концентрации кислорода среднее координационное число увеличивается. Если рассматривать ионы Er^{3+} в ближайшем окружении, то комплексы $[\text{Er}^{3+}\text{--O}]$ обладают более низкой симметрией, чем 6-координированный $[\text{Er}^{3+}\text{--Si}]$; $[\text{Er}^{3+}\text{--O}]$ слабо связаны с неупорядоченной структурной сеткой вследствие наличия сильной внутренней связи. Таким образом, наблюдается большая интенсивность полосы ФЛ $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ и слабое температурное гашение ФЛ.

При реализации задачи инжекционной накачки требуется решение сложной технологической проблемы оптимизации концентраций вышеупомянутых комплексов.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, М.М. Мездрогина. ФТП, **32**, 709 (1998).
- [2] М.М. Мездрогина, М.П. Аннаорова, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **33**, 1260 (1999).
- [3] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, H.Y. Peng, N. Wan. Appl. Phys. Lett., **75** (13), 1842 (1999).
- [4] G. Franzo, V. Vinciduerro, F. Priolo. Appl. Phys. A, **69** (1), 3 (1999).
- [5] М.М. Мездрогина, А.Ф. Бардамид, О.А. Голикова, В.Х. Кудрярова, М.М. Казанин. Неорг. матер., **27**, 667 (1991).
- [6] Н. Пригожин. *От существующего к возникающему* (М., Наука, 1985) с. 120.
- [7] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974) с. 122.
- [8] A. Piamonteze, A.C. Juigiez, L.R. Tesler. Phys. Rev. Lett., **81** (21), 4652 (1998).
- [9] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алфёров. ФТП, **32** (4), 385 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Self-organizing processes and optical activation of Er^{3+} -ions in amorphous hydrogenated Er-doped $a\text{-Si:H}$ films

M.M. Mezdrogina, G.N. Mosina, I.N. Trapeznikova,
E.I. Terukov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The process of forming optically active centers in $a\text{-Si:H(Er)}$ films has been studied. Films were deposited by magnetron sputtering of a mozaic-type target containing Er with oxygen impurity. Electron microscopy structural study allowed to find the presence of crystalline inclusions of (5–50 nm), the size depending on Er concentration. Suggestion has been made that the influence on the $1.54 \mu\text{m}$ photoluminescence intensity is exerted by not only Er^{3+} -ion local surroundings, but also self-organizing processes, i.e. transition processes the "order"–"disorder" state under reducing entropy contribution.