

# Интенсивность излучения линии $\lambda = 1.54$ мкм в пленках ZnO, полученных магнетронным распылением, легированных Ce, Yb, Er методом диффузии

© М.М. Мездрогина\*<sup>¶</sup>, М.В. Еременко\*, А.Н. Смирнов\*, В.Н. Петров\*, Е.И. Теруков\*<sup>+</sup>

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

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 декабря 2014 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Определено влияние типа возбуждения иона  $\text{Er}^{3+}$  на спектры фотолюминесценции кристаллических пленок  $\text{ZnO}(\text{ZnO}(\text{Ce}, \text{Yb}, \text{Er}))$  в случае резонансного с  $\lambda = 532$  нм (переход иона  $\text{Er}^{3+} {}^4\text{S}_{3/2}, {}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ ) и нерезонансного (с  $\lambda = 325$  нм, в области вблизи краевого излучения ZnO) возбуждений. Показано, что при резонансном возбуждении имеются линии с различной интенсивностью излучения, характерные для внутрицентрового  $4f$  перехода иона  $\text{Er}^{3+}$  с  $\lambda = 1535$  нм, при легировании тремя РЗИ (Ce < Yb, Er) или при варьировании легирования двумя примесями — (Ce, Er), (Er, Yb) — кристаллических пленок ZnO, вне зависимости от температуры измерения ( $T = 83$  и 300 К). Легирование редкоземельными примесями Ce, Yb, Er кристаллических пленок ZnO приводит к эффективному механизму передачи энергии к РЗИ, вследствие чего наблюдается интенсивное излучение иона  $\text{Er}^{3+}$  в ИК-области спектра с  $\lambda_{\text{max}} = 1535$  нм. *Kick-out* механизм диффузии использован при последовательном введении примесей в полупроводниковую матрицу и проведении постростовых отжигов исследуемых пленок ZnO. Кристаллические пленки ZnO, легированные Ce, Yb, Er, имеют также интенсивное излучение в видимой области спектра при комнатной температуре, что делает их перспективным материалом для оптоэлектроники.

## 1. Введение

Широкозонный полупроводник ZnO, легированный различными редкоземельными ионами (РЗИ): Eu, Er, Sm, Tm, интенсивно исследуется в настоящее время в связи с возможностью применения этого материала в оптоэлектронике [1–3].

ZnO характеризуется набором уникальных физических и оптических свойств, обеспечивающих его использование в различных областях современной техники в последние десятилетия. Экстремально высокая энергия связи экситонов ( $E = 60, 26, 22, 40$  мэВ для ZnO, GaN, ZnSe и ZnS соответственно) обеспечивает возможность получения высокоэффективного излучения в ультрафиолетовой области при комнатной температуре, связанной с прямой рекомбинацией экситонов. Кроме того, ZnO является хорошим материалом для получения на его основе лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне при комнатной температуре [4].

Легирование ионами редкоземельных металлов (РЗИ) данного полупроводника открывает перспективы создания светоизлучающих приборов (LED) на заданную длину волны, как в видимой (при легировании Tm, Er, Eu), так и в ближней инфракрасной (при легировании Yb, Sm, Er) областях спектра.

Приборы на основе ZnO, легированные РЗИ (Er, Ho, Nd, Pr), могут работать как при повышенных температурах, так и при повышенных воздействиях ионизирующих излучений, поскольку температурный спад интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$  переходов уменьшается при увеличении ширины запрещенной зоны [5,6].

Среди всех работ, посвященных исследованиям интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ в пленках ZnO, наибольшее число работ посвящено Er, поскольку длина волны ( $\lambda$ ) внутрицентрового  $\text{Er}^{3+}$  перехода  ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$   $\lambda = 1540$  нм соответствует минимальным потерям в кварцевом волокне, а длина волны излучения перехода  ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$  ( $\lambda = 537$  нм) находится в видимой области спектра, и излучение с такой энергией фотонов применяется в различных областях медицины. В работах, посвященных исследованиям лазерных материалов, приводятся данные о внутрицентровых переходах  $\text{Er}^{3+}$  в различных полупроводниковых матрицах, показано, что для широкозонных материалов возможно каскадное возбуждение при резонансной накачке на один из возможных внутрицентровых  $4f$  переходов Er [7]. Вместе с тем известно, что интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$  переходов  $\text{Er}^{3+}$  —  ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$  с  $\lambda = 1540$  нм в полупроводниковых матрицах невелика вследствие неэффективности прямого возбуждения иона, малой заселенности уровня  ${}^4\text{I}_{13/2}$ .

С целью увеличения интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ используют механизм сенсibilизации — передачу энергии возбуждения через дополнительно введенный элемент, ко-допант [8]. Необходимым условием эффективного механизма передачи энергии от ко-допанта к допанту является близость энергетических уровней введенных легирующих компонентов, поэтому в случае Er часто используется Yb. В ряде работ приводятся схемы передачи энергии с энергетических уровней Yb к Er [9] без учета влияния *kick-out* [10] механизма диффузии примесей.

Цель работы — исследование сенсibilизации излучения внутрицентровых  $4f$  переходов редкоземельного

<sup>¶</sup> E-mail: margeret.m@mail.ioffe.ru

иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллических пленках ZnO, полученных магнетронным распылением, при использовании Ce, Yb в качестве активаторов с учетом *kick-out* механизма диффузии примесей.

## 2. Экспериментальные результаты

Для нанесения пленок ZnO использовали метод магнетронного распыления на переменном токе, дешевый, с контролируруемыми параметрами распыления, простой в реализации. Параметры осаждения: использованы мишени из ZnO, газовая смесь  $\text{Ar} + \text{O}_2$ , температура подложки  $(520\text{--}550)^\circ\text{C}$ , мощность  $200\text{--}250$  Вт, в качестве подложек использовали сапфир, кремний (*c*-Si), с нанесенным на его поверхность карбидом кремния (SiC) методом твердофазных реакций. Использование подложек из кремния, с нанесенным на него карбидом кремния (SiC) методом твердофазных реакций, как в работе [11], дает возможность получения пленок ZnO с воспроизводимыми параметрами: с положением линии излучения нелегированных пленок в коротковолновой области спектра  $\lambda_{\text{max}} = 368$  нм, что соответствует положению *B*-экситона —  $(D^0, X^B)$  [12], с величиной FWHM = 37 мЭВ.

В данной работе использовали метод диффузии при введении РЗИ в матрицу пленок ZnO, что позволяло минимизировать вносимые в кристаллическую структуру изменения исходной полупроводниковой матрицы.

Примеси (Ce, Yb, Er) вводились в различной последовательности, после введения каждой примеси производили отжиг в атмосфере аргона, при температуре  $T = 530^\circ\text{C}$ , т.е. равной температуре нанесения пленок, в течение 1 ч.

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых нелегированных, последовательно легированных пленок ZnO проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой и примесной люминесценции. Спектральное разрешение (щели) при записи спектров равно 2.6 Å.

В качестве источника излучения, возбуждающего ФЛ, использовалось несколько типов лазеров. Для возбуждения ФЛ в стационарном режиме:

- 1) непрерывный He–Cd-лазер  $\lambda = 325$  нм,  $T = 77$  К;
- 2) импульсный азотный лазер типа ЛГИ-21 с длительностью импульса  $\tau = 7$  нс на полуширине импульса, частотой следования 100 Гц, средней мощностью 3 мВт и длиной волны излучения  $\lambda = 337.1$  нм. Плотность энергии в импульсе при расфокусированном пучке  $\sim 10$  кВт/см<sup>2</sup>.

При измерении спектров излучения кристаллических пленок ZnO, легированных РЗИ, для детектирования характерных внутрицентровых  $4f$  переходов  $\text{Er}^{3+}$  использовался лазер с  $\lambda = 532$  нм, диаметр пятна 5 мкм, мощность 1 мВт, плотность возбуждения  $W = 4.74 \cdot 10^{23}$  фотон/с · см<sup>2</sup>, а также лазер с той же длиной волны ( $\lambda = 532$  нм), с меньшей плотностью возбуждения  $W = 6 \cdot 10^{21}$  фотон/с · см<sup>2</sup>.

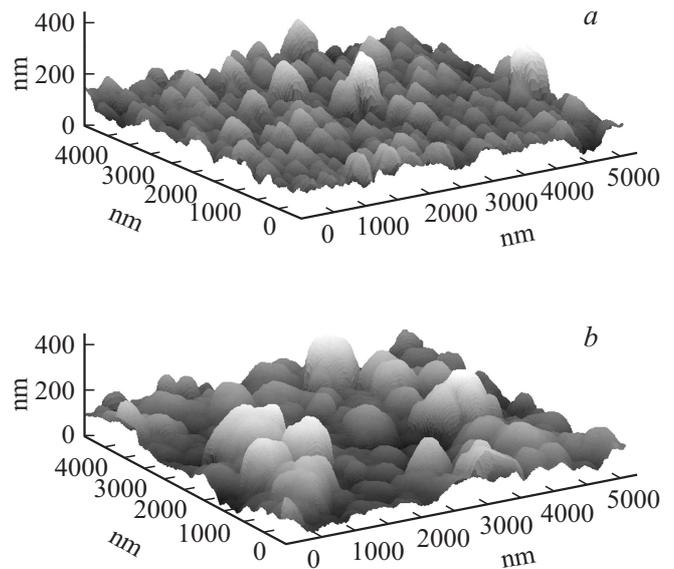


Рис. 1. Вид поверхности нелегированной пленки ZnO (a); вид поверхности легированной пленки ZnO(Ce<sub>1</sub>, Yb, Er) (b).

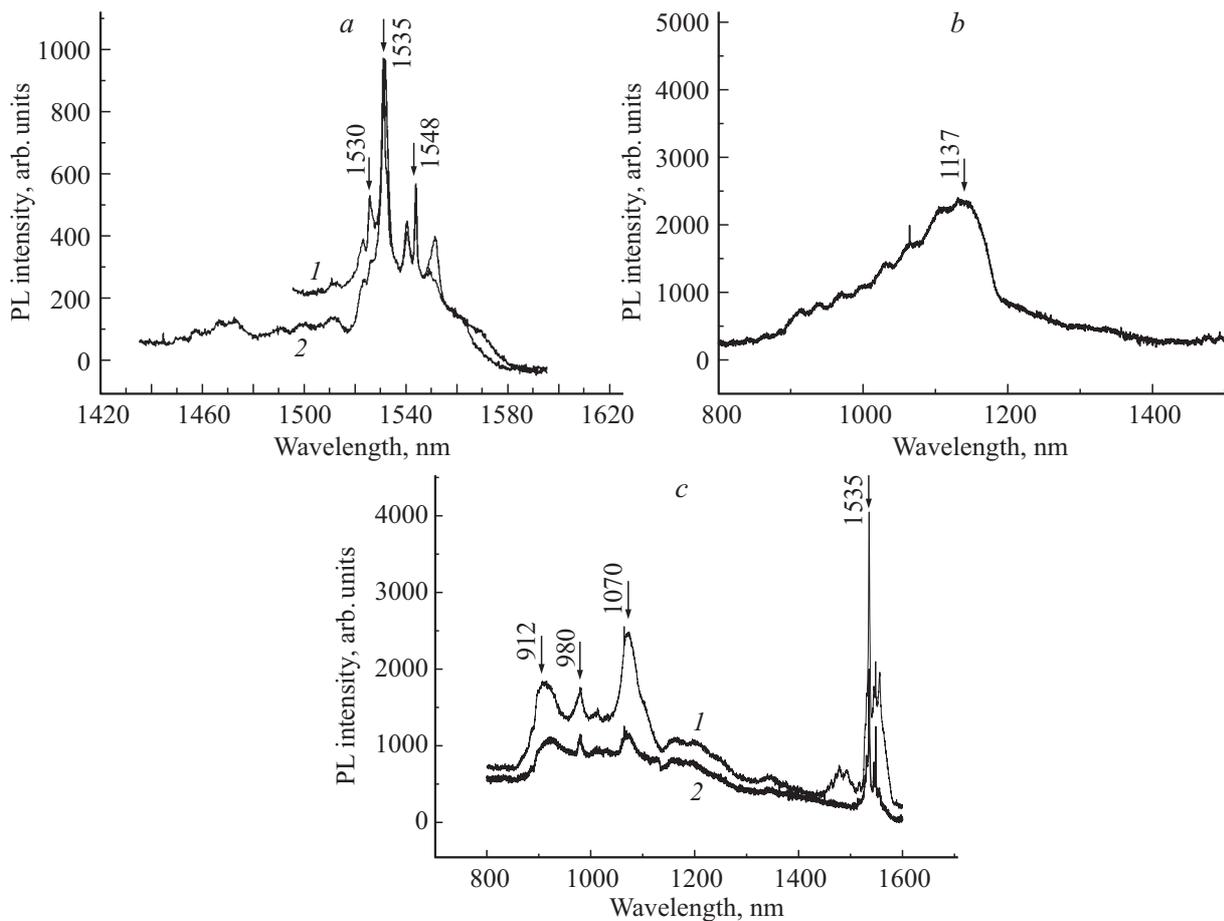
По данным рентгеноструктурного анализа (установка УРС 59), исследуемые пленки ZnO являются монокристаллическими, ось Z(1111) перпендикулярна плоскости пленок.

Исследованная поверхность полученных пленок ZnO методом атомно-силовой микроскопии на установке Р-47 (изготовитель — ЗАО „НТ-МДТ“, г. Зеленоград) представлена на рис. 1, a и b соответственно для нелегированных и легированных тремя примесями пленок ZnO(Ce + Yb + Er). Можно отметить, что исходная поверхность пленок существенно отличается от планарной и имеет неоднородности до 500 нм в латеральной плоскости и до 40–50 нм в глубину.

На рис. 1 показан вид поверхности нелегированной (рис. 1, a) и легированной Ce + Yb + Er примесями (рис. 1, b) пленок ZnO. Как видно из рис. 1, a и b, вид морфологии поверхности пленок, размеры зерна в результате легирования не меняются.

Спектры исходных нелегированных пленок ZnO в коротковолновой области спектра имели полосу излучения с  $\lambda_{\text{max}} = 368$  нм, что соответствует положению *B*-экситона —  $(D^0, X^B)$ , с величиной FWHM = 37 мЭВ. В спектрах присутствует с незначительной интенсивностью полоса излучения в зеленой области спектра с  $\lambda_{\text{max}} = (520\text{--}540)$  нм — вид спектров исходных пленок ZnO, полученных МВЕ и магнетронным распылением, приведен в работе [11], возбуждение непрерывным He–Cd-лазером  $\lambda = 325$  нм,  $T = 77$  К.

Как было показано в работе [11], в легированных РЗИ (Sm, Eu, Er, Tm, Yb) пленках ZnO(ZnO(РЗИ)) необходимым условием увеличения интенсивности излучения внутрицентровых  $4f$  переходов было дополнительное введение ко-допанта (при возбуждении непрерывным He–Cd-лазером с  $\lambda = 325$  нм, интенсивность возбуждения  $W = 10^{20}$  фотон/с · см<sup>2</sup>), в частности Ce вследствие



**Рис. 2.** *a* — спектры ФЛ пленок  $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$  в длинноволновой области ( $1400 < \lambda < 1600$ ) нм при  $T = 83$  К — рис. 1, *a*, кривая 1 —  $T = 83$  К, кривая 2 —  $T = 300$  К; *b* — вид спектра ФЛ пленок  $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$  в области ( $800 < \lambda < 1200$ ) нм,  $T = 83$  К; *c* — вид спектра ФЛ пленки  $\text{ZnO}\langle\text{Yb}, \text{Ce}_{11}, \text{Er}\rangle$  в области ( $1460 < \lambda < 1580$ ) нм, 1 —  $T = 83$  К, 2 —  $T = 300$  К.

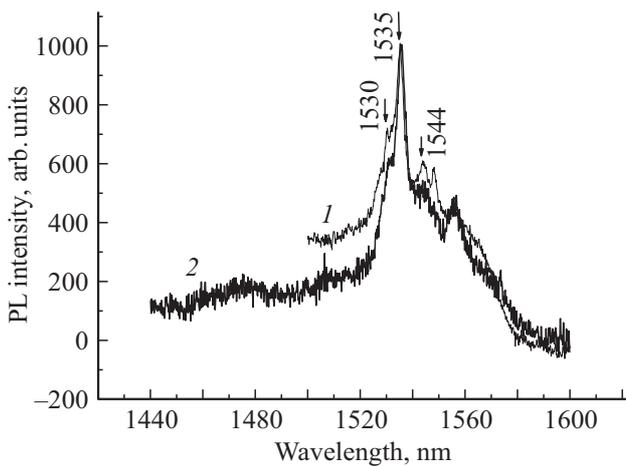
уникальности его электронной структуры. Переходы из возбужденного  $5d$ -состояния в основное  $4f$ -состояние  $\text{Ce}^{3+}$  разрешены и не требуют специальных условий в отличие от  $4f$  переходов для других РЗИ, например наличия внутрикристаллических полей, которые могут снять запрет на  $4f$  переходы. В случае использования  $\text{Ce}^{3+}$  как ко-допанта, интенсивность излучения внутрицентровых  $4f$  переходов  $\text{ZnO}\langle\text{РЗИ}\rangle$  была наибольшей у  $\text{Sm}$  ( $\lambda = 713.3$  нм),  $\text{Tm}$  ( $\lambda = 795$  нм),  $\text{Er}$  ( $\lambda = 1530.6$  нм). В случае легирования  $\text{Yb}$  ( $\lambda = 1060$  нм) ко-допантом был  $\text{Er}$ .

На рис. 2, *a* (кривая 1) представлен спектр ФЛ (при плотности возбуждения  $W = 4.74 \cdot 10^{23}$  фотон/с  $\cdot$  см<sup>2</sup>,  $\lambda = 532$  нм,  $T = 83$  К) при резонансном возбуждении внутрицентровых  $4f$  переходов  $\text{Er}$ . Вид спектра ФЛ кристаллической пленки  $\text{ZnO}$ , последовательно легированной тремя РЗИ —  $\text{Ce}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  ( $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$ ) в длинноволновой области ( $1400 < \lambda < 1600$ ) нм (рис. 1, *a*, кривая 1). При  $T = 83$  К одновременно с линией излучения  $\lambda = 1535$  нм ( $\text{FWHM} = 13$  мэВ) наблюдаются с меньшей интенсивностью линии излучения в более длинноволновой области  $\lambda = 1548$ ,  $\lambda = 1555$  нм, а также пики в области  $\lambda = 1527.5$  и  $\lambda = 1529$  нм.

На рис. 2, *a* (кривая 2) представлен вид спектра ФЛ той же пленки  $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$  при  $T = 300$  К. В спектре ФЛ, кроме линии  $\lambda = 1535$  нм ( $\text{FWHM} = 10$  мэВ), как и при  $T = 83$  К, имеются с меньшей интенсивностью линии излучения в более длинноволновой области  $\lambda = 1548$  нм,  $\lambda = 1555$  нм. Как видно из рис. 2, *a*, существенного влияния температуры ( $T = 83$  и  $300$  К) на вид спектров ФЛ в области ( $1460 < \lambda < 1580$ ) нм не наблюдается.

На рис. 2, *b* представлен вид спектра ФЛ той же пленки в области ( $800 < \lambda < 1200$ ) нм,  $T = 83$  К, который состоит из широкой полосы излучения в области ( $900 < \lambda < 1200$ ) нм с пиком  $\lambda = 1137$  нм (с относительно небольшой интенсивностью излучения).

На рис. 2, *c* представлен спектр ФЛ пленки  $\text{ZnO}\langle\text{Yb}, \text{Ce}_1, \text{Er}\rangle$ , кривая 1 —  $T = 83$  К, кривая 2 —  $T = 300$  К. Вид спектров ФЛ в области ( $1460 < \lambda < 1580$ ) нм пленок  $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$  и пленок  $\text{ZnO}\langle\text{Yb}, \text{Ce}_{11}, \text{Er}\rangle$  существенно не отличается. При увеличении концентрации  $\text{Ce}$  ( $C_{11} > C_1$ ) при температуре измерения  $T = 83$  К спектры ФЛ имеют тот же вид, что и на рис. 2, *a*. Имеется полоса излучения с  $\lambda = 1535$  нм ( $\text{FWHM} = 3$  мэВ), при  $T = 300$  К эта



**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленок ZnO(Ce,Er) при  $T = 83$  К (кривая 1, FWHM = 13 нм) и  $T = 300$  К (кривая 2, FWHM = 10 нм).

полоса имеет величину FWHM = 5 мэВ. Наблюдаются с меньшей интенсивностью линии излучения в более длинноволновой области  $\lambda = 1548$  нм,  $\lambda = 1555$  нм.

Следует отметить, что концентрация примеси  $Ce_{11}$  по сравнению с  $Ce_1$  больше на порядок. Таким образом, изменение концентрации первой легирующей примеси — Ce не привело к существенным изменениям вида спектра ФЛ кристаллических пленок ZnO(Ce, Yb, Er) в области длин волн ( $1400 < \lambda < 1600$ ) нм. В то же время вид спектров для образцов ZnO(Ce<sub>1</sub>, Yb, Er) и ZnO(Yb, Ce<sub>11</sub>, Er) кардинально отличается в области ( $900 < \lambda < 1200$ ) нм.

В области спектра ( $900 < \lambda < 1200$ ) нм для пленки ZnO (Yb, Ce<sub>11</sub>, Er) наблюдается излучение с максимумами на длинах волн  $\lambda = 912$ , 980 и 1070 нм (рис. 2, с кривая 1 —  $T = 83$  К, кривая 2 —  $T = 300$  К).

По данным AFM измерений, размеры зерен в случае легирования Yb, Ce<sub>11</sub>, Er или Ce<sub>1</sub>, Yb, Er не меняются.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ (плотность возбуждения  $W = 4.74 \cdot 10^{23}$  фотон/с · см<sup>2</sup>) кристаллических пленок ZnO, последовательно легированных двумя РЗИ — ZnO(Ce,Er) при  $T = 83$  К (кривая 1, FWHM = 13 мэВ) и  $T = 300$  К (кривая 2, FWHM = 10 мэВ).

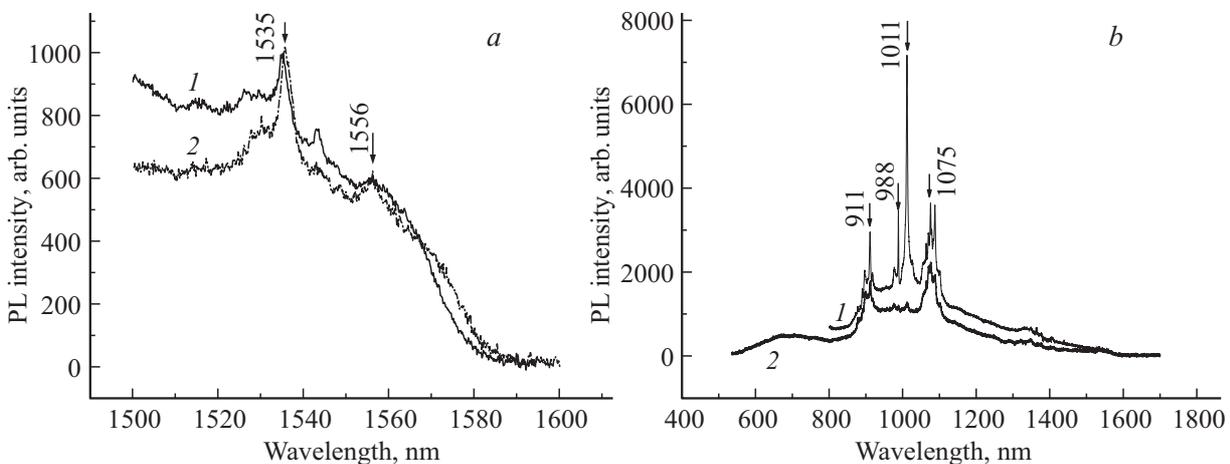
Как видно из рис. 3 (кривая 1), в случае последовательного легирования двумя примесями: Ce, Er — положение пика с  $\lambda = 1535$  нм, интенсивность излучения пика с  $\lambda = 1535$  нм такая же, как при легировании тремя примесями. Дополнительные пики излучения в длинноволновой области имеются с  $\lambda = 1548$  нм,  $\lambda = 1555$  нм, с незначительной интенсивностью излучения, как и при легировании тремя примесями, также наблюдается появление дополнительного пика с  $\lambda = 1529$  нм.

На рис. 3 (кривая 2) представлен вид спектра ФЛ кристаллических пленок ZnO(Ce, Er) при  $T = 300$  К. Положение и интенсивность излучения пика с  $\lambda = 1535$  нм такое же, как и при  $T = 83$  К, пики излучения с  $\lambda = 1548$  нм и с  $\lambda = 1555$  нм имеют малую интенсивность излучения.

На рис. 4 представлен спектр ФЛ (с интенсивностью возбуждения, что и на рис. 2, 3, т.е. с  $W = 4.74 \cdot 10^{23}$  фотон · с/см<sup>2</sup>) кристаллических пленок ZnO(Er,Yb) при  $T = 83$  К (кривая 1) и  $T = 300$  К (кривая 2) в области спектра ( $1400 < \lambda < 1600$ ) нм.

В спектре ФЛ пленок ZnO(Er,Yb) при  $T = 83$  К с незначительной интенсивностью излучения (рис. 4, кривая 1) наблюдается пик с  $\lambda = 1535$  нм, а также пик с еще меньшей интенсивностью, чем при легировании тремя примесями (Ce, Yb, Er — рис. 1, 2), — пик с  $\lambda = 1556$  нм.

Увеличение температуры измерения спектра ФЛ до  $T = 300$  К (рис. 4, кривая 2) приводит к увеличению интенсивности излучения пика с  $\lambda = 1535$  нм по сравнению с интенсивностью того же пика при  $T = 83$  К. Излучение пика с  $\lambda = 1556$  нм при увеличении температуры измерений не изменилось.



**Рис. 4.** Спектр ФЛ пленок ZnO(Er,Yb)  $T = 83$  К (кривая 1) и  $T = 300$  К (кривая 2) в области спектра ( $1460 < \lambda < 1580$ ) нм (a); спектр ФЛ пленок ZnO(Er,Yb)  $T = 83$  К (кривая 1) и  $T = 300$  К (кривая 2) в области спектра ( $900 < \lambda < 1300$ ) нм (b).

В области спектра ( $800 < \lambda < 1400$ ) нм (рис. 4, а) в исследуемой пленке  $\text{ZnO}\langle\text{Er,Yb}\rangle$  имеются линии излучения с  $\lambda = 911, 988, 1011, 1075, 1086$  нм. Наибольшая интенсивность излучения линии с  $\lambda = 1010$  нм, которая может быть связана с излучением внутрицентрального перехода  $\text{Yb}-{}^2\text{F}_{5/2}-{}^2\text{F}_{7/2}$ , остальные линии излучения, по всей вероятности, линии излучения  $\text{Er}^{3+}$ .

При измерениях спектров ФЛ с использованием непрерывного  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера с  $\lambda = 325$  нм (интенсивность возбуждения  $W = 10^{20}$  фотон/с · см<sup>2</sup>), при возбуждении полупроводниковой матрицы той же пленки  $\text{ZnO}\langle\text{Er,Yb}\rangle$  наблюдалась полоса излучения в коротковолновой области спектра ( $\lambda = 372$  нм), а также только одна линия излучения, характерная для внутрицентрального  $4f$  перехода  $\text{Yb}$  —  $\lambda = 1060$  нм (FWHM = 1.3 мэВ) [11].

При измерениях в длинноволновой области ( $800 < \lambda < 1400$ ) нм спектра пленок  $\text{ZnO}\langle\text{Ce,Yb}\rangle$  при возбуждении лазером с  $\lambda = 532$  нм  $W = 6 \cdot 10^{21}$  фотон/с · см<sup>2</sup> линий излучения, характерных для внутрицентральных переходов  $\text{Yb}$ , не наблюдалось. Вместе с тем в работе [13] при измерениях спектров электролюминесценции излучение, характерное для внутрицентрального перехода  $\text{Er}^{3+}$  с  $\lambda = 537$  нм в гетероструктуре  $n\text{-ZnO}:\text{Er}/p\text{-Si}$ , было получено при уменьшении интенсивности возбуждения, при увеличении концентрации  $\text{Er}$ , при уменьшении размеров зерен (от 29.6 до 18.7 нм) согласно данным АСМ.

### 3. Обсуждение результатов

Ранее для увеличения интенсивности излучения с  $\lambda = 1530.6$  нм [11] в спектре ФЛ пленки  $\text{ZnO}\langle\text{Ce,Er}\rangle$  использовали дополнительную подсветку  $\text{Ar}$ -лазером с  $\lambda = 488$  нм, при измерениях с использованием непрерывного  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера с  $\lambda = 325$  нм интенсивность возбуждения  $W = 10^{20}$  фотон/с · см<sup>2</sup>. По всей вероятности, подсветка дает возможность увеличения заселенности уровня  ${}^4\text{I}_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , реализации механизма передачи возбуждения через переход  ${}^4\text{I}_{11/2}-{}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ .

Возможности увеличения интенсивности излучения внутрицентральных  $4f$  переходов  $\text{Er}^{3+}$  с  $\lambda = 1540$  нм ( ${}^4\text{I}_{13/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ ) в пленках  $\text{ZnO}$  при использовании ко-допантов были исследованы ранее в работах [14,15].

В данной работе на основании измерений спектров ФЛ (при плотности возбуждения  $W = 4.74 \cdot 10^{23}$  фотон/с · см<sup>2</sup>,  $\lambda = 532$  нм) в области ( $1460 < \lambda < 1600$ ) нм пленок  $\text{ZnO}$ , полученных магнетронным распылением и последовательно легированных тремя примесями ( $\text{ZnO}\langle\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er}\rangle$ ,  $\text{ZnO}\langle\text{Yb}, \text{Ce}_{11}, \text{Er}\rangle$ ), двумя различными примесями  $\text{Ce}$ ,  $\text{Er}$  или  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ , показано, что имеются с различной интенсивностью излучения линии с  $\lambda = 1535$  нм, а также незначительное изменение интенсивности излучения в данной области спектра при увеличении температуры измерения ( $T = 83$  и  $300$  К).

Наибольшее различие в спектрах ФЛ данных пленок наблюдается в области ( $900 < \lambda < 1200$ ) нм, в которой обнаружено влияние последовательности введения примесей  $\text{Ce}_1$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  или  $\text{Yb}$ ,  $\text{Ce}_{11}$ ,  $\text{Er}$  вследствие возможного влияния механизма сенсбилизации возбуждения от одного РЗИ к другому.

Параметры кристаллической решетки полупроводниковой матрицы  $\text{ZnO}$  после введения одной примеси будут определять характер влияния последующей примеси, в частности определять предел растворимости последней в полупроводниковой матрице [16].

Роль ко-допантов, доноров (сенсбилизаторов  $S$ ) [7] сводится к поглощению энергии возбуждения и передаче ее основным генерирующим ионам-акцепторам ( $A$ ). Этот процесс можно описать следующим образом.

$S_{\text{inp}} + A - S + A_{\text{inp}}$ , где символ  $S_{\text{inp}}$  показывает, что данный ион находится в возбужденном состоянии. В результате такого процесса наблюдается уменьшение порога возбуждения и увеличение интенсивности излучения. Было показано, что передача энергии от донора к акцептору особенно эффективна при наличии спектрального резонанса между спектром излучения донорных ионов и спектром поглощения акцепторов [8].

Механизм передачи энергии от полупроводниковой матрицы к редкоземельному иону рассматривался в ряде работ [11,14]. Для увеличения интенсивности излучения внутрицентральных  $4f$  переходов иона  $\text{Er}^{3+}$  была использована примесь  $\text{Ce}$  при изменении концентрации.

При возбуждении непрерывным  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазером с  $\lambda = 325$  нм имеется передача возбуждения от полупроводниковой матрицы  $\text{ZnO}$  к иону  $\text{Ce}^{3+}$ . В таком случае механизм передачи энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$  может быть представлен следующим образом: возбуждение  $5d$ -состояний  $\text{Ce}^{3+}$ , с последующим излучением на длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм, что является переходом электрона с уровня  $5d$  на уровень  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ), подобное поведение наблюдалось в работе [17]. Также возможна передача возбуждения с  $5d$ -состояния  $\text{Ce}^{3+}$  на уровне  ${}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , с последующей релаксацией электрона в основное состояние  $\text{Er}^{3+}$  на уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$  и реализацией пика излучения с длиной волны  $\lambda = 539.6$  нм. Пик излучения с  $\lambda = 558$  нм реализуется при переходе электрона с  ${}^4\text{S}_{3/2}$  на основной уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) [18]. Также имеется вероятность многофононной безызлучательной релаксации энергии от уровня  ${}^2\text{H}_{11/2}$  к уровню  ${}^4\text{I}_{13/2}$  и дальнейшей релаксации в основное состояние  $\text{Er}^{3+}$  с испусканием фотонов с длиной волны  $1540$  нм [18]. Кроме того, по всей вероятности, имеется сенсбилизация излучения между  $\text{Ce}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2}-{}^2\text{F}_{7/2}$ ) и  $\text{Er}$  ( ${}^4\text{I}_{11/2}-{}^4\text{I}_{13/2}$ ), что дополнительно увеличивает заселенность уровня  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , и приводит к увеличению интенсивности перехода  ${}^4\text{I}_{13/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ , который сопровождается испусканием излучения с длиной волны  $\lambda = 1540$  нм [18].

В образцах  $\text{ZnO}\langle\text{Er,Yb}\rangle$  при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda = 325$  нм наблюдалось интенсивное излучение на длине волны  $1060$  нм, что соответствует

4*f* переходу  $\text{Yb } ^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$ , других линий в ИК-области ( $980 < \lambda < 1700$  нм) обнаружено не было [11]. Однако при возбуждении лазером с длиной волны  $\lambda = 532$  нм в ИК-области наблюдалось интенсивное излучение как в области  $\lambda = (900 - 1100)$  нм, так и в области  $\lambda = (1500 - 1600)$  нм, в частности, линии в области  $\lambda = 1540$  нм. Вследствие того что лазерное излучение при возбуждении  $\lambda = 535$  нм имеет возможность резонансно поглощаться на 4*f* уровнях  $\text{Er}^{3+} - ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$ , можно предположить, что линии излучения в области  $\lambda = 1540$  нм возникают в результате безызлучательной релаксации от 4*f* уровня  $\text{Er}^{3+} - ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$  к 4*f* уровню  $\text{Er}^{3+} - ^4\text{I}_{13/2}$  и дальнейшей релаксации в основное состояние  $\text{Er}^{3+}$  с испусканием фотонов с длиной волны  $\lambda = 1540$  нм. Также вследствие того, что  $\text{Yb}^{3+}$  не имеет энергетических уровней вблизи длин волн возбуждающего света ( $\lambda = 532$  нм), предполагается, что реализуется перенос энергии с уровней  $^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{S}_{3/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  к иону  $\text{Yb}^{3+}$  на уровень  $^2\text{F}_{5/2}$ , с последующей релаксацией электрона на уровень  $^2\text{F}_{7/2}$  с испусканием фотона.

В образцах  $\text{ZnO}(\text{Ce}_1, \text{Yb}, \text{Er})$  при возбуждении лазером  $\lambda = 532$  нм наблюдается существенное увеличение интенсивности линий в области  $\lambda = 1540$  нм по сравнению с образцами  $\text{ZnO}(\text{Er}, \text{Yb})$ . Это, по всей вероятности, обусловлено тем, что  $\text{Ce}^{3+}$  имеет уровень 5*d*, на котором интенсивно поглощается возбуждающий свет и при этом имеется сенсбилизация излучения между  $\text{Ce}^{3+} (^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2})$  и  $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{I}_{13/2})$ , что дополнительно увеличивает заселенность уровня  $\text{Er}^{3+} - ^4\text{I}_{13/2}$ .

При другой последовательности легирования  $\text{ZnO}(\text{Yb}, \text{Ce}_{11}, \text{Er})$  с учетом увеличения концентрации Ce ( $C_{\text{Ce}_{11}} > C_{\text{Ce}_1}$ ), по всей вероятности, реализуется схожий с описанным выше механизм передачи энергии, но при увеличении концентрации  $\text{Ce}_{11}$  увеличивается растворимость Yb и Er в матрице ZnO, что ведет к концентрационному тушению интенсивности излучения внутрицентровых переходов  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . Заселенность уровней при передаче энергии иону  $\text{Yb}^{3+}$  на уровень  $^2\text{F}_{5/2}$  и затем  $^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) будет иной, и интенсивность излучения в области длин волн  $\lambda = (900 - 1100)$  нм существенно снижается. При этом вследствие эффективного процесса сенсбилизации между  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  интенсивность излучения в области  $\lambda = 1540$  нм существенно не изменяется, что можно видеть на рис. 2, с.

Оптимизация концентраций допантов и ко-допантов играет существенную роль в механизмах передачи энергии к РЗИ как от полупроводниковой матрицы, так и от одного РЗИ к другому.

Ранее был получен вид спектра ФЛ соединения  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в длинноволновой области с наличием наиболее интенсивных линий излучения с  $\lambda = 1535.4, 1545$  и  $1554.4$  нм при  $T = 300$  К. Можно считать, что линии излучения в пленке  $\text{ZnO}(\text{Ce}, \text{Yb}, \text{Er})$  подобны линиям излучения соединения  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , что было описано в работах [17–19],

с указанием того, что комплексы Er–O являются оптически активными комплексами, а их локальное окружение соответствует точечной симметрии псевдооктаэдрону —  $C_{4v}$ .

Для другого широкозонного прямозонного полупроводника  $a\text{-Si:H}(\text{Er})$  на основании данных комплексных измерений: спектров ФЛ, концентрации РЗИ, определения зарядового состояния примеси Er методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии показано, что излучающими центрами являются кластеры Er–O, с локальной симметрией ионов  $\text{Er}^{3+}$ , аналогичной симметрии в  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [20].

Для реализации эффективного излучения внутрицентровых 4*f* переходов, кроме необходимой высокой концентрации оптически активных РЗИ, необходимо обеспечить эффективные пути переноса энергии возбуждения от матрицы к редкоземельным ионам, а также минимальную концентрацию примесно-дефектных комплексов в полупроводниковой матрице. Известно, что ионы  $\text{Er}^{3+}$ , имеющие зарядовое состояние 3+, возможно, могут занимать положение примеси, расположенной внутри и по границам зерен ZnO. Предполагается, что РЗИ находятся в приповерхностном слое кристаллитов ZnO [21], что, вероятно, связано с размерами зерен ZnO. В таком случае интенсивность излучения внутрицентровых переходов 4*f* РЗИ в основном определяется концентрацией вакансий кислорода  $V_O$ .

Механизм передачи возбуждения от полупроводниковой матрицы к РЗИ (при использовании возбуждения He–Cd-лазером) предполагает наличие дефектов в матрице, обеспечивающих необходимую концентрацию центров излучательной рекомбинации. В кристаллах ZnO таким дефектом может быть  $V_{\text{Zn-O}}$  — глубокий акцептор, с полосой излучения  $\lambda = 520 - 540$  нм. Если концентрация вышеупомянутых дефектов велика, то интенсивность излучения внутрицентровых 4*f* переходов мала, что и наблюдалось ранее [11]. Уменьшение интенсивности излучения данной полосы в результате отжига пленок ZnO в азотной плазме позволяет уменьшить концентрацию безызлучательных центров вследствие трансформирования типа, уменьшения концентрации примесно-дефектных комплексов. Уменьшение концентрации безызлучательных центров, т.е. уменьшение интенсивности излучения полосы  $\lambda = 520 - 540$  нм, приводит к увеличению интенсивности излучения внутрицентровых 4*f* переходов РЗИ. В то же время для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в данной области спектра возможна реализация  $d-f$   $^4\text{S}_{3/2}$  переходов, поэтому требуется вначале провести постростовую обработку пленок, а затем их легировать РЗИ [20,22].

В ZnO кислород находится в ионизованном состоянии, вследствие чего имеется вероятность появления РЗИ–O комплексов.

Наличие дефекта-вакансии ионизованного кислорода  $V_O$  и межузельных атомов Zn приводит к возможному положению РЗИ как примеси замещения в виде комплекса РЗИ– $V_O$ . Процесс возбуждения РЗИ вне зависимости

от его положения (на границе зерен или как примесь замещения) с передачей энергии возбуждения может быть реализован как с переносом заряда, так и без переноса заряда, с различной интенсивностью излучения. Согласно данным работы [8], вероятнее всего, реализуется механизм возбуждения с переносом заряда, поскольку всегда в матрице имеется соответствующий примесный уровень, который служит в качестве первого этапа передачи энергии.

Реализация того или иного механизма диффузии примеси (диссоциации или *kick-out*) [10] определяется параметрами полупроводниковой матрицы и разницей в величинах ионных радиусов вводимых примесей. Ионные радиусы вводимых всех РЗИ намного больше (1.1–1.3) Å, чем ионные радиусы Zn (0.74) Å и O (0.09) Å [16]. Следовательно, введение примесей РЗИ приводит к появлению локальных напряжений сжатия в полупроводниковой матрице ZnO. Взаимодействие локальных напряжений из-за введения РЗИ с полем напряжений, имеющихся в исходной матрице ZnO, приводит к потоку точечных дефектов—вакансий  $V_O$  в направлении снижения градиента напряжений, к изменению механизма диффузии (диссоциативному или *kick-out* механизму диффузии вытеснения). Все спектры внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ в легированных монокристаллических (согласно данным рентгеноструктурного анализа на установке УРС 59) пленках ZnO являются неоднородно уширенными. Неоднородное уширение линии излучения, которое характеризуется величиной FWHM, возникает вследствие того, что длины волн излучения, отвечающих излучательной рекомбинации носителей, локализованных на разных центрах, несколько различаются. Причиной этого различия является дисперсия энергии термоактивации уровней  $\Delta E_{DT}$  вследствие различных значений локального потенциала  $V_{loc}$  в местах расположения, связанных с РЗИ дефектов. Следовательно, чем больше величина FWHM линий, характерных для внутрицентровых  $4f$  переходов, тем больше вероятность различия в положении излучательных центров примеси в пленках ZnO. В данной работе величина FWHM (пики излучения с  $\lambda_{max} = 1535$  нм) при легировании тремя примесями (Yb, Ce<sub>11</sub>, Er) в зависимости от температуры измерения варьируется от 3 мэВ при  $T = 83$  К до 5 мэВ при  $T = 300$  К, при легировании тремя примесями (Ce, Yb, Er), но при другом порядке легирования — от 13 мэВ при  $T = 83$  К и 10 мэВ при  $T = 300$  К, при легировании двумя примесями (Ce, Er) величина FWHM варьируется ZnO(Ce, Er) при  $T = 83$  К (FWHM = 13 мэВ) и  $T = 300$  К (FWHM = 10 мэВ).

#### 4. Заключение

На основании сравнения механизмов излучения внутри центровых  $4f$  переходов  $Er^{3+}$  в кристаллических пленках ZnO, легированных РЗИ, показано, что интенсивность излучения их определяется локальным окруже-

нием РЗИ в полупроводниковой матрице. В случае гексагональной решетки в кристаллических пленках ZnO реализация локальной симметрии РЗИ с псевдооктаэдром точечной группы  $C_{4v}$  происходит вследствие напряжений, вызываемых встраиванием в узлы кристаллической решетки РЗИ—O комплекса с большим радиусом, чем замещаемые ими ионы исходной решетки. Показано, что последовательное легирование тремя, двумя примесями пленок ZnO, полученных магнетронным распылением, и реализация механизма сенсбилизации возбуждения внутрицентровых  $4f$  переходов РЗИ позволяют увеличить интенсивность излучения иона  $Er^{3+}$  в ИК-области спектра (излучение с  $\lambda_{max} = 1535$  нм).

Наличие интенсивного излучения с малой величиной FWHM в разных областях спектра дает возможность рассматривать ZnO как перспективный материал при создании оптоэлектронных приборов, работающих в широком спектральном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-02-00726 и программы ОФН президиума РАН.

#### Список литературы

- [1] Zinc Oxide Bulk. *Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications* / Eds C. Jagadish, S. Pearton. (Elsevier, 2006).
- [2] D.C. Look. *J. Electron. Mater.*, **35**, 1299 (2006).
- [3] Z.L. Wang. *Appl. Phys. A — Materials Science and Processing*. DOI: 10.1007/s00339-007-3942-8 (2007).
- [4] P.M. Parthangal, R.E. Cavicchi, M.R. Zachariah. *Nanotechnology*, **17**, 3786 (2006).
- [5] H.J. Lozokowski, W.M. Jadwisienczak. *Phys. Status Solidi B*, **1**, 18 (2007).
- [6] A. Thurber, G.L. Beausolbel, G.A. Alanko, J.J. Andhel, M.S. Jones, L.M. Jonson, C.B. Hanna, D.A. Tenne, A. Punnoose. *J. Appl. Phys.*, **109**, 07C305, (2011).
- [7] А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. *Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров* (М., Наука, 1989) с. 199.
- [8] D.L. Dexter. *J. Chem. Phys.*, **21** (5), 836, (1953).
- [9] *Handbook of laser science and technology*, ed. M.J. Weber (Boca Raton, CRC Press, 1982) v. 1.
- [10] Р.Ш. Малкович. *Математика диффузии в полупроводниках* (Л., Наука, 1999) с. 175.
- [11] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, С.М. Голубенко, С.Н. Разумов. *ФТТ*, **54** (6), 1155 (2012).
- [12] G. Brauer, W. Anwand et al. *Phys. Rev. B*, **79**, 115 212 (2009); U. Ozgur et al. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [13] S. Iwan, S. Bambang, J.L. Zhao, S.T. Tan, H.M. Fan, L. Sun, S. Zhang, H.H. Ryu, S.W. Sun. *Physica B*, **407**, 2721 (2012).
- [14] H. Zhou, T. Komori, M. Yoshino, M. Morinaga. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 041 107 (2005).
- [15] X.M. Duan, C. Stampfl, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie. *Phys. Rev. B*, **79**, 235 208, (2009).
- [16] Ж.П. Сюше. *Физическая химия полупроводников* (М., Металлургия, 1969).
- [17] X. Liu, Y. Teng, Y. Zhuang, J. Xie, Y. Qiao, G. Dong, D. Chen, J. Qiu. *Optics Lett.*, **34** (22), 3505 (2009).

- [18] J.X. Meng, K.W. Chea, Zh.Pu. Shi, J.Q. Li. Appl. Phys. Lett., **91**, 151 107 (2007).
- [19] M. Ishi, Sh. Komuro, T. Morikawa, Y. Aoyagi. J. Appl. Phys., **89** (7), 3679 (2001).
- [20] М.М. Мездрогина, Г.Н. Мосина, Е.И. Тербуков, И.Н. Трапезникова. ФТП, **35** (6), 714 (2001).
- [21] Peterson, Ch.H. Brimont, M. Gallot, G. Shrenber, C. Uplag-Bullet, C. Collins, A. Dinia. J. Appl. Phys., **107**, 123 522 (2010).
- [22] М.М. Мездрогина, М.В. Еременко, Е.И. Тербуков, Ю.В. Кожанова. ФТП, **46** (7), 925 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

### **Illumination Intensity with $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ at ZnO film obtained by magnetron excitation and doped Ge, Yb, Er by diffusion**

*M.M. Mezdrogina, M.V. Eremenko, A.N. Smirnov, V.N. Petrov, E.I. Terukov*

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

+ Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** It was found the effect of excitations type  $\text{Er}^{3+}$  on the photoluminescence's spectra ZnO crystalline films ( $\text{ZnO}(\text{Ce}, \text{Yb}, \text{Er})$ ) under resonance with  $\lambda = 532$  nm (transition  $\text{Er}^{3+}$  ion from levels  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ —to level  $^4I_{15/2}$ ) and no resonance with  $\lambda = 325$  nm (in the area of near band ZnO illumination) excitations. It was shown there are the lines of illuminations characteristic for intracental  $4f$  transitions  $\text{Er}^{3+}$  with  $\lambda = 1535$  nm with 3 rare earth ions (REI—Ce, Yb, Er) doping or under variations 2 impurities doping with (Ce, Er), (Er, Yb) ZnO crystalline films without dependence on measurements temperatures ( $T = 83$ ,  $T = 300$  K). The energy transfer from Ce to Er, Yb and sensitization of emission  $\text{Er}^{3+}$  with  $\lambda_{\text{max}} = 1535$  nm was observed. *Kick-out* mechanism of impurities diffusion was viewed under simultaneously introduction REI in the wide band semiconductor matrix ZnO crystalline films and post-growth annealing process in the investigated films. These films are attractive for optoelectronic due to intensive emission in the visible and IR-areas of spectra in ZnO films doped with Ce, Yb, Er under room temperature.