

Оптически активные центры в гетероструктурах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$, связанные с ионами Er^{3+}

© Л.В. Красильникова[†], М.В. Степихова, Н.А. Байдакова, Ю.Н. Дроздов,
З.Ф. Красильник, В.Ю. Чалков*, В.Г. Шенгуров*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 31 октября 2008 г. Принята к печати 17 ноября 2008 г.)

Проведен детальный анализ основных типов оптически активных эрбиевых центров, вносящих преимущественный вклад в сигнал фотолюминесценции гетероструктур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия от 10 до 30%. Показана взаимосвязь природы формирующихся оптически активных центров, содержащих ионы Er^{3+} , с молярным составом и концентрацией примеси кислорода в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$. Преимущественный вклад в сигнал фотолюминесценции гетероструктур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия менее 25% вносят известные кислородсодержащие оптически активные Er-центры. Увеличение содержания германия в слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ ($x \geq 25\%$) приводит к формированию нового типа центров — германийсодержащих оптически активных эрбиевых центров, не наблюдававшихся ранее в структурах на основе кремния.

PACS: 71.55.Ht, 78.55.Ap, 78.55.Hx, 78.66.Db, 78.66.Li

1. Введение

Интерес к легированным эрбием структурам $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вызван возможностью создания эффективного источника излучения на их основе. Введение в кремний слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в данном случае позволяет формировать эффективный волновод с высокой степенью локализации излучения (более 80%) в активном слое [1]. Ранее нами было показано [2], что внешняя квантовая эффективность фотолюминесценции структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ может достигать $\sim 0.4\%$, что сравнимо с максимальными значениями, полученными для структур $\text{Si}/\text{Si}:\text{Er}$ без специальной обработки поверхности для вывода излучения. Более того, в структурах этого типа впервые была показана возможность достижения инверсной населенности энергетических уровней ионов Er^{3+} при оптической накачке [3].

Несмотря на все вышеперечисленное, структуры $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ все еще остаются недостаточно исследованными с точки зрения условий формирования, природы и структуры оптически активных центров, связанных с ионами Er^{3+} и вносящих преимущественный вклад в фотолюминесценцию (ФЛ). Не изучено влияние молярного состава твердого раствора и концентрации солегирующих примесей (в частности кислорода) на тип формирующихся оптически активных эрбиевых центров. В данной работе приводятся результаты детального анализа тонкой структуры спектров ФЛ гетероструктур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия в гетерослое, варьируемым в диапазоне от 10 до 30%, рассмотрены основные типы оптически активных эрбиевых центров, формирующихся в этих материалах, показана их взаимосвязь с молярным и примесным составом гетерослоя.

2. Методика эксперимента

Исследуемые в работе структуры $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ были выращены методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в атмосфере германа (GeH_4) при температуре роста 500°C . Особенностью данного метода является поступление германия в растущий слой в результате пиролиза германа. Детально методика роста описана в работе [4]. Как и в случае стандартной методики сублимационной МЛЭ [5], для легирования слоев редкоземельной примесью использовался поликристаллический кремний, легированный эрбием. Образцы выращивались на подложках из монокристаллического кремния ($c\text{-Si}$) марки КЭФ-4.5 с ориентацией (100). Процессу роста легированного эрбием твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ предшествовало формирование буферного слоя $c\text{-Si}$ толщиной ~ 0.2 мкм. Толщина покровного слоя кремния, выращивавшегося поверх активного гетерослоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$, составляла 100–200 нм. Для анализа структурных параметров и элементного состава выращенных эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ использовались методики рентгеновской дифракции (РД) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Результаты анализа элементного состава полученных структур методом ВИМС показали практически однородное (без сегрегации) распределение примеси эрбия в исследуемых структурах. Концентрация примеси эрбия в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ составляла $\sim (0.7\text{--}2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрация кислорода варьировалась в пределах $(2\text{--}20) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Содержание Ge (x) в структурах варьировалось от 10 до 30%, толщины гетероэпитаксиальных слоев составляли $d(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}) = 150\text{--}2300$ нм. Величина остаточных упругих напряжений (RES), связанная со степенью

[†] E-mail: Luda@ipm.sci-nnov.ru

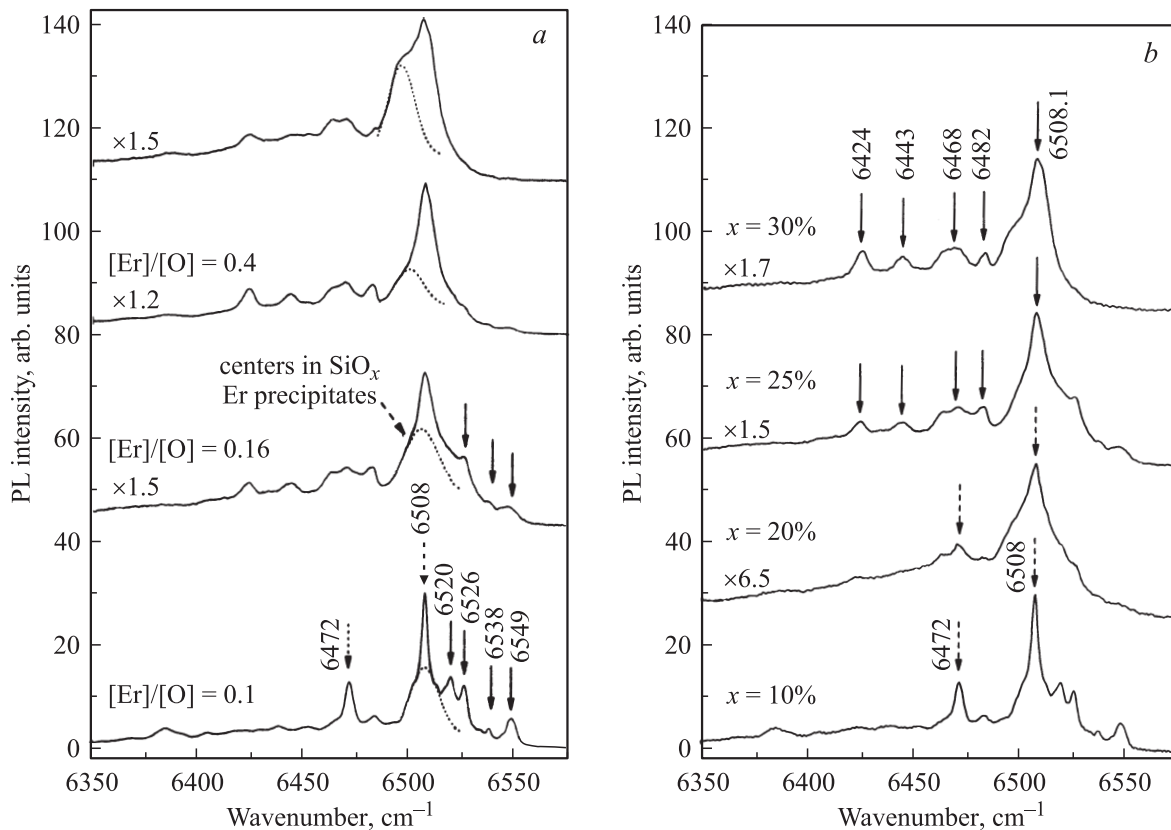


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с различным содержанием примеси кислорода (a) и германия (b) в гетерослое. $T = 4.2$ К. Соотношение концентраций $[\text{Er}]/[\text{O}]$ и молярный состав гетерослоя (x) указаны. Стрелками показано положение линий ФЛ основных оптически активных Er^{3+} -центров, приведены точные значения волнового числа в см^{-1} .

релаксации гетерослоя, изменялась в диапазоне от 100 до 1%.

Люминесцентные исследования и анализ тонкой структуры спектров ФЛ проводились с использованием метода фурье-спектроскопии высокого разрешения. Спектры ФЛ измеряли на фурье-спектрометре BOMEM DA3 с разрешением до 0.1 см^{-1} в диапазоне волновых чисел от 5000 до $10\,000 \text{ см}^{-1}$. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер, излучающий на длине волны 532 нм с мощностью 200 мВт. Лазерный пучок после прохождения через светофильтр фокусировался при помощи линзы на образец в пятно диаметром ~ 1 мм. Детектирование сигнала осуществлялось при помощи охлаждаемого жидким азотом германиевого фотодетектора модели Edinburgh Instruments EO-817A. Исследования ФЛ проводились при температурах $T = 4.2\text{--}150$ К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для всех исследованных гетероэпитаксиальных структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ наблюдался интенсивный сигнал ФЛ на длине волны 1.54 мкм, связанный с основным излучательным переходом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в $4f$ -оболочке

иона Er^{3+} . Ранее нами было показано, что в структурах данного типа с содержанием германия $\sim 10\%$ основной вклад в люминесцентный отклик вносят оптически активные центры и комплексы ионов эрбия с кислородом [6]. В настоящей работе приводится более детальный анализ типов оптически активных центров, содержащих ионы Er^{3+} , формирующихся в гетерослоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия от 10 до 30%, рассмотрена их взаимосвязь с молярным и примесным составом гетерослоя, в частности с содержанием примеси кислорода в слое. На рис. 1 представлены спектры ФЛ исследованных структур в диапазоне длин волн, соответствующем внутриатомным переходам иона Er^{3+} . Наиболее интенсивные линии фотолюминесценции с волновыми числами 6508 и 6472 см^{-1} , наблюдающиеся в спектрах структур с высоким содержанием кислорода (рис. 1, a), совпадают по энергетическому положению с первыми линиями изолированного центра аксиальной симметрии, содержащего кислород и ион Er^{3+} ($\text{Er}-\text{O}1$), обнаруженного ранее в ионно-имплантированных слоях $\text{Si}:\text{Er}$ [7]. Формирование данного типа центров происходит в том числе и в структурах $\text{Si}:\text{Er}/\text{Si}$, выращенных методом сублимационной МЛЭ при температурах роста $\sim 500^\circ\text{C}$ [8,9]. Ширина линии ФЛ с волновым числом 6508 см^{-1} на уровне 0.5 от ее максималь-

ной интенсивности составляет 1.2 см^{-1} , что является минимальным значением для линий эрбиевой люминесценции, наблюдавшихся в исследованных структурах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$. На высокоэнергетическом крыле спектра наблюдаются линии ФЛ ($6520, 6526, 6538, 6549 \text{ см}^{-1}$), связанные с формированием низкосимметричных комплексов иона эрбия с кислородом, также характерных для структур $\text{Si}:\text{Er}$ [7,10]. Как показывают результаты исследований, присутствие этих комплексов сильно зависит от содержания кислорода в легированном эрбием гетерослое. В структурах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ комплексы данного типа формируются при соотношении концентраций $[\text{Er}]/[\text{O}] \approx 0.1$ (рис. 1, *a*). Существенное уменьшение концентрации кислорода до соотношения $[\text{Er}]/[\text{O}] \approx 0.4$ резко снижает вероятность образования низкосимметричных комплексов кислорода и иона эрбия, что проявляется в спектрах фотолюминесценции, где высокоэнергетическая часть спектра в области $6520\text{--}6550 \text{ см}^{-1}$ становится слабо выраженной. Следует отметить, что количество германия в гетероэпитаксиальном слое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ не влияет на условия формирования низкосимметричных комплексов ионов эрбия с кислородом. При достаточной концентрации кислорода формирование центров подобного типа происходит как в структурах с содержанием германия $\sim 10\%$, так и при увеличении концентрации германия вплоть до 25% . Кроме перечисленных выше особенностей, в люминесцентном отклике структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ присутствует также достаточно широкая компонента спектра, связанная, по-видимому, с центрами иона эрбия в SiO_x -подобных преципитатах [11]. Пунктирными линиями на рис. 1, *a* выделены преципитатные компоненты в максимуме спектров ФЛ для каждой из исследованных структур. Видно, что с уменьшением концентрации кислорода в структурах происходит смещение максимума люминесценции оптически активных центров иона эрбия в SiO_x -подобных преципитатах в более низкоэнергетическую область спектра. В структуре с соотношением $[\text{Er}]/[\text{O}] \approx 0.16$ положение максимума приходится на 6505.5 см^{-1} , что совпадает с энергией люминесценции Er^{3+} -центров в легированных эрбием пленках SiO_2 . При уменьшении концентрации кислорода ($[\text{Er}]/[\text{O}] \approx 0.4$) максимум сдвигается на 5 см^{-1} . В самом верхнем из приведенных на рис. 1, *a* спектре ФЛ волновое число, соответствующее максимуму люминесценции эрбиевых центров в SiO_x -подобных преципитатах, равно 6496 см^{-1} , что связано, по-видимому, с еще большим уменьшением содержания кислорода в данной структуре. Аналогичный сдвиг максимума ФЛ эрбиевых центров в SiO_x -подобных преципитатах наблюдался при формировании центров этого типа в пленках $\text{SiO}_2:\text{Er}$, а также в ионно-имплантированных слоях $c\text{-Si}:\text{Er}$ и объяснялся различием локальных свойств ближайшего окружения редкоземельного иона [12].

На рис. 1, *b* приведены низкотемпературные спектры ФЛ структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с содержанием германия, варьируемым в диапазоне от 10 до 30%. В структуре с

самой низкой концентрацией германия наблюдаются интенсивные линии люминесценции с волновыми числами 6508 и 6472 см^{-1} , которые, как уже было описано выше, по энергетическому положению соответствуют основным линиям кислородсодержащего центра $\text{Er}\text{--}\text{O1}$. При увеличении доли германия до 20% положение линий не изменяется. В спектрах ФЛ структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с долей германия, увеличенной до 25%, происходит сдвиг положения основного максимума в область 6508.1 см^{-1} и одновременно появляются линии люминесценции с волновыми числами $6482, 6468, 6443$ и 6424 см^{-1} . Данная серия линий полностью воспроизводится и при дальнейшем увеличении содержания германия вплоть до 30%, что соответствует максимальной концентрации Ge в исследованных структурах. Появление новых линий фотолюминесценции в структурах, содержащих определенное количество германия, и воспроизводимость их положения от образца к образцу говорит об очевидной принадлежности этих линий одному типу оптически активных эрбиевых центров. Насколько нам известно, данная серия линий ФЛ не наблюдалась ранее в исследованных структурах $\text{Si}:\text{Er}$.

Рассмотрим более детально серию линий, обнаруженную в спектрах ФЛ структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с долей германия $\geq 25\%$. В качестве примера приведем анализ, выполненный для структуры $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с $x = 28\%$, $d(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}) = 0.75 \text{ мкм}$ и $\text{RES} = 21\%$. Анализ спектров низкотемпературной ФЛ, измеренных с разрешением $\geq 0.1 \text{ см}^{-1}$, показал, что в выраженной структуре наблюдается выделенная серия из 7 линий ФЛ с волновыми числами $6508.1, 6481.6, 6468.1, 6443.5, 6423.8, 6333, 6303 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Для простоты дальнейшего обсуждения обозначим эти линии $L_1^1, L_1^2, L_1^3, L_1^4, L_1^5, L_1^6, L_1^7$ соответственно. Положение и соотношение интенсивностей линий $L_1^1\text{--}L_1^7$ воспроизводится во всех исследованных в работе структурах с $x \geq 25\%$ (низкоэнергетические компоненты спектра для ряда образцов приведены на вставке к рис. 2). Ширина основного максимума люминесценции данной серии линий, L_1^1 , на уровне половины его интенсивности составляет 9 см^{-1} . Для всех наблюдаемых в спектре структуры $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с $x = 28\%$ и $d(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}) = 0.75 \text{ мкм}$ линий ФЛ были исследованы зависимости интенсивности сигнала ФЛ от температуры измерений и мощности возбуждающего излучения. На рис. 3, *a* представлена зависимость интенсивности сигнала ФЛ выделенных линий $L_1^1\text{--}L_1^7$ от мощности возбуждающего излучения. Значения интенсивностей линий в максимуме нормированы на единицу. Видно, что интенсивность сигнала ФЛ линий $L_1^1\text{--}L_1^7$ согласованно изменяется при изменении мощности возбуждающего излучения от 0.5 до 180 мВт . Изучение температурной зависимости исследуемой серии линий $L_1^1\text{--}L_1^7$ проводилось в области температур от 4.2 до 130 К при возбуждении на длине волны 532 нм с мощностью $\sim 200 \text{ мВт}$. Как показали результаты исследований, линии люминесценции с волновыми числами $6508.1, 6481.6, 6468.1, 6443.5, 6423.8, 6333,$

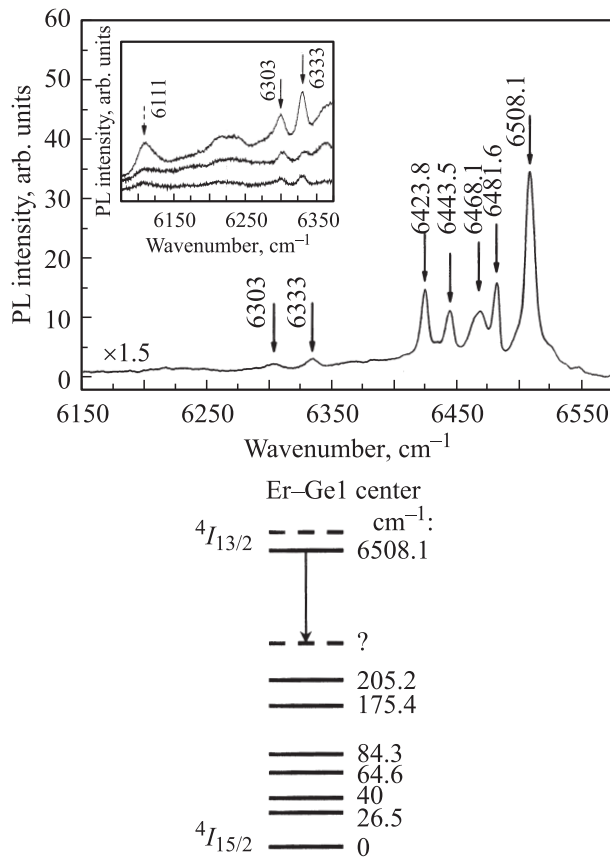


Рис. 2. Серия линий фотолуминесценции, наблюдаемая при $T = 4.2\text{ K}$ в структуре $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с содержанием германия $x = 28\%$ и толщиной гетерослоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ $d(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}) = 0.75\text{ мкм}$, $\text{RES} = 21\%$. Приведены волновые числа наблюдаемых линий в см^{-1} . На вставке — длинноволновая часть спектров для ряда образцов с $x \geq 25\%$. Внизу — энергетическая диаграмма центра Er-Ge1 (переходы с первого уровня мультиплета ${}^4I_{13/2}$ на уровни мультиплета ${}^4I_{15/2}$), полученная из данных люминесцентного анализа.

6303 см^{-1} имеют одинаковую зависимость интенсивности сигнала от температуры. На рис. 3, *b* приведен ход температурной зависимости нормированных значений интенсивности линий ФЛ $L_1^1-L_1^5$, являющийся типичным для наблюдаемой серии линий в исследуемой структуре. Зависимость представлена в координатах Аррениуса. Хорошая воспроизводимость в спектрах ФЛ структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с $x \geq 25\%$ положения и относительной интенсивности линий $L_1^1-L_1^7$, а также согласованное изменение интенсивности линий ФЛ данной серии в зависимости от мощности возбуждающего излучения и температуры, очевидно, свидетельствует о их принадлежности одному типу оптически активных центров, связанных с ионами Er^{3+} . Тот факт, что формирование центров происходит в образцах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ с содержанием германия, бóльшим или равным 25%, говорит о присутствии атомов Ge в микрокристаллической структуре оптически активного центра, центра Er-Ge1 . Энергетическая структура такого центра, определенная из спектров

фотолуминесценции, приведена на рис. 2. Наличие в спектрах ФЛ оптически активного центра Er-Ge1 более 5 линий, соответствующих переходам между нижним энергетическим уровнем мультиплета ${}^4I_{13/2}$ и энергетическими уровнями расщепленного мультиплета ${}^4I_{15/2}$, говорит о том, что симметрия данного центра ниже кубической. Согласно теории [13], в кристаллическом поле кубической симметрии основное состояние иона Er^{3+} (${}^4I_{15/2}$) расщепляется на 5 энергетических уровней: два 2-кратно вырожденных уровня (Γ_6 и Γ_7) и три уровня с 4-кратным вырождением (Γ_8). При более низкой, например, аксиальной или плоскостной, симметрии кристаллического поля, должно происходить дополнительное расщепление имеющихся в энергетической структуре уровней Γ_8 , что приводит к расщеплению мультиплета ${}^4I_{15/2}$ на восемь 2-кратно вырожденных уровней [13,14]. Вследствие такого расщепления основного состояния иона Er^{3+} в спектре ФЛ оптически активных центров

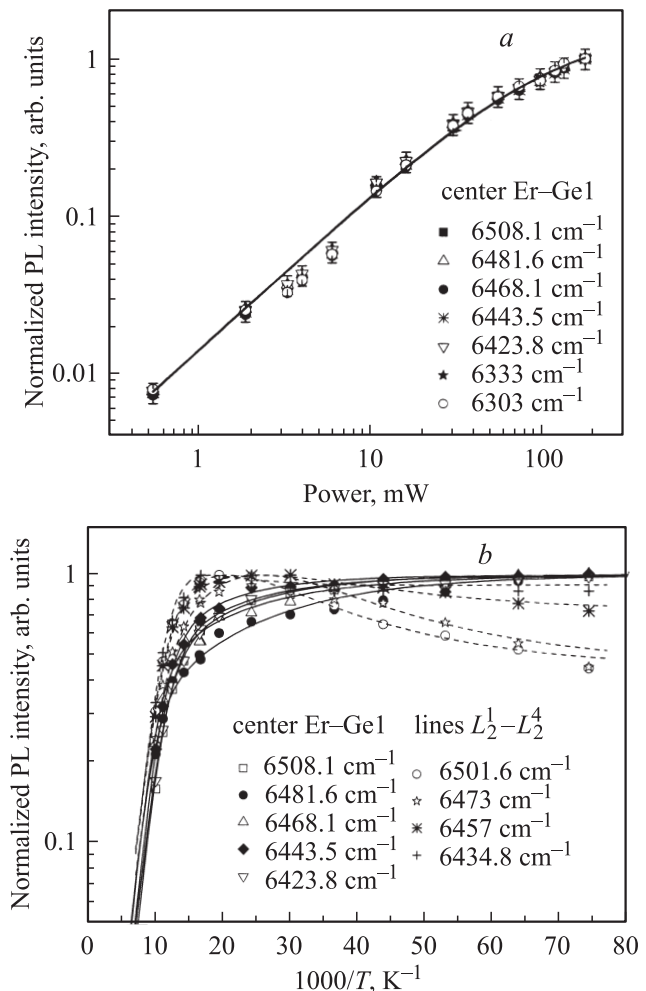


Рис. 3. Нормированные на максимальное значение зависимости интенсивности линий фотолуминесценции (PL) центра Er-Ge1 (линии $L_1^1-L_1^7$) от мощности возбуждающего излучения при $T = 4.2\text{ K}$ (*a*) и температурные зависимости интенсивности линий фотолуминесценции центра Er-Ge1 ($L_1^1-L_1^5$) и линий $L_2^1-L_2^4$ в координатах Аррениуса (*b*).

с симметрией ниже кубической должно наблюдаться 8 линий люминесценции. В спектре оптически активных центров Er–Ge1 удалось идентифицировать только 7 из 8 линий. Можно предположить, что недостающей линией в спектре ФЛ является линия с волновым числом 6111 см⁻¹ (обозначена штриховой стрелкой на вставке к рис. 2), обладающая достаточно низкой интенсивностью. Однако, как следует из результатов теоретического анализа [13,14], два последних уровня в энергетическом спектре центров с симметрией кристаллического поля ниже кубической должны соответствовать расщепленному на два дублета квадруплетному состоянию Г8 и расстояние между данными уровнями не должно превышать энергетическое расстояние между уровнями расщепленного мультиплета ⁴I_{15/2} в поле кубической симметрии. Как видно из рис. 2, расстояние между линией L₁⁷ и линией с волновым числом 6111 см⁻¹ составляет 192 см⁻¹, что не только больше типичных величин расщепления уровней Г8 в полях аксиальной симметрии [7,15], но и превышает максимальное расстояние между энергетическими уровнями, имеющее место при расщеплении мультиплета ⁴I_{15/2} в поле кубической симметрии [7]. Следовательно, линия ФЛ с волновым числом 6111 см⁻¹ вряд ли может принадлежать центрам Er–Ge1. Отсутствие одной из линий в спектре ФЛ центров Er–Ge1 может быть объяснено трудностью ее обнаружения, связанной либо с малой интенсивностью, либо с тем, что один из 4 вырожденных энергетических уровней Г8 не полностью отделяется в поле низкой симметрии. Не полное расщепление квадруплетного уровня Г8 может привести, например, к появлению уширенной по сравнению с остальными линии L₁³. По результатам предварительного анализа, проведенного на основе сравнения расщепления мультиплета ⁴I_{15/2} в поле кубической симметрии [13] и энергетической структуры центра Er–Ge1, определенной из спектров ФЛ, можно высказать предположение, что наиболее вероятным для центра Er–Ge1 положением иона эрбия в кристаллической решетке является положение внедрения. Учитывая, что в микрокристаллической структуре центра Er–Ge1 присутствуют атомы Ge (предположительно 2 атома Ge, как это следует из соотношения концентраций [Er]/[Ge]), и принимая во внимание первые два ближайших окружения иона Er³⁺, можно проанализировать варианты возможной симметрии наблюдаемого оптически активного центра. Вероятными вариантами симметрии центра Er–Ge1 в данном случае оказываются точечные группы симметрии D_{2d}, C_{2v} и C_s.

Примечательной особенностью спектров ФЛ структур Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si с долей германия ≥ 25% является появление в них еще одной серии линий при повышенных температурах. При температурах измерений T ≥ 8 К на фоне линий центров Er–Ge1 в спектрах ФЛ появляются компоненты с волновыми числами 6501.6, 6473, 6457, 6434.8 см⁻¹ (далее линии L₂¹, L₂², L₂³, L₂⁴ соответственно), отмеченные на рис. 4 штриховыми стрелками. Для точного определения положения линий L₂¹–L₂⁴ использо-

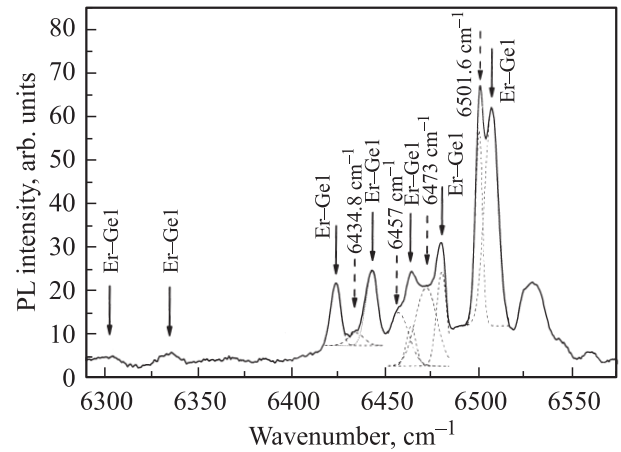


Рис. 4. Серия линий фотолюминесценции, наблюдаемая в структуре Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si с содержанием германия ≥ 25% при температуре 52 К. В диапазоне волновых чисел 6417–6520 см⁻¹ приведена аппроксимация максимумов спектра ФЛ функциями Гаусса (пунктирные кривые).

валась аппроксимация спектров ФЛ функциями Гаусса. В качестве примера аппроксимация спектра ФЛ, измеренного при T = 52 К, приведена на рис. 4. Заметим, что, как и в случае центра Er–Ge1, наблюдаемая серия линий L₂¹–L₂⁴ достаточно хорошо воспроизводится во всех исследованных структурах Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si с долей германия, превышающей 25%.

Обсудим возможные причины появления в спектре ФЛ линий L₂¹–L₂⁴ при температурах T ≥ 8 К. Одной из них может быть так называемая „горячая“ люминесценция — переходы с возбужденных уровней мультиплета ⁴I_{13/2} на уровни мультиплета ⁴I_{15/2}. Вероятность таких переходов увеличивается при повышении температуры, что связано с увеличением степени заселенности возбужденных уровней мультиплета ⁴I_{13/2}. Серия „горячих“ линий (НЛ) ФЛ смещена по сравнению с основными линиями люминесценции оптически активных центров в более высокоэнергетическую область спектра. Величина смещения для всех линий одинакова и соответствует положению возбужденного уровня мультиплета ⁴I_{13/2} относительно основного мультиплетного состояния. Рассматривая возможность принадлежности линий L₂¹–L₂⁴ линиям „горячей“ люминесценции центра Er–Ge1, мы провели анализ их положения и интенсивностей относительно основных линий центра. Смещение линии L₂¹ относительно линии L₁², для которой она предположительно может являться линией „горячей“ люминесценции, составляет ~ 20 см⁻¹, а для других соответствующих пар линий данная величина не превышает 15 см⁻¹. С другой стороны, присутствие линий „горячей“ люминесценции для неосновных, низкоэнергетических линий спектра ФЛ эрбиевого центра (линий L₁³, L₁⁴ и L₁⁵) предполагает их наличие (в силу большей вероятности переходов) и для более высокоэнергетических компонент спектра. Это значит, что линии L₂¹–L₂⁴ не могут

являться линиями НЛ для серии $L_1^1-L_1^7$. Анализируя с данной точки зрения вероятность того, что линия L_2^1 является линией „горячей“ люминесценции для второй по интенсивности линии 6481.6 см^{-1} оптически активного центра Er–Ge1, можно увидеть (рис. 4), что для более высокоэнергетической линии L_1^1 компонента „горячей“ люминесценции может существовать в области 6525 см^{-1} . Однако здесь следует заметить, что начиная с некоторой температуры, $T \approx 20\text{ К}$, интенсивность линии L_2^1 превосходит интенсивность линии L_1^2 , что является маловероятным для линий НЛ вследствие меньших вероятностей переходов. Более того, линия L_2^1 появляется в спектре ФЛ при температуре 8 К, что соответствует $kT = 5.6\text{ см}^{-1}$ (здесь k — постоянная Больцмана). Очевидно, что данного значения энергии тепловых колебаний решетки недостаточно для перехода электронов с основного уровня мультиплета $^4I_{13/2}$ на его возбужденный уровень, находящийся на расстоянии $\sim 20\text{ см}^{-1}$ от основного. Из вышесказанного следует, что линии $L_2^1-L_2^4$ не являются линиями НЛ центра Er–Ge1. Учитывая хорошую воспроизводимость линий $L_2^1-L_2^4$ в разных образцах, можно полагать, что наблюдаемая серия принадлежит одному типу оптически активных эрбиевых центров, включающих в свой состав, как и центр Er–Ge1, атомы германия и имеющих несколько отличную структуру.

Как и в случае центров Er–Ge1, обоснованием принадлежности серии линий $L_2^1-L_2^4$ одному типу оптически активных эрбиевых центров является анализ температурных зависимостей ФЛ. Температурные зависимости интенсивности (I) линий ФЛ центров Er–Ge1 и линий $L_2^1-L_2^4$, измеренные в интервале $T = 4.5-100\text{ К}$, приведены на рис. 3, *b*. Для количественного описания полученных зависимостей можно воспользоваться феноменологической формулой [7]

$$I(T) = I_0 [1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)]^{-1}, \quad (1)$$

учитывающей наличие двух процессов деактивации с энергиями E_1 и E_2 . Здесь C_1 и C_2 — константы, описывающие эффективность процессов с соответствующими энергиями. Аппроксимация измеренных температурных зависимостей формулой (1) показана на рис. 3, *b*, где сплошными линиями даны температурные зависимости линий ФЛ центров Er–Ge1, штриховыми — линии $L_2^1-L_2^4$. Значения соответствующих параметров, описывающих процессы температурного гашения, содержатся в таблице. Как видно из таблицы, для выделенных серий линий ФЛ полученные значения констант и энергий деактивации хорошо согласуются друг с другом в пределах одной серии линий, что, с одной стороны, свидетельствует о принадлежности наблюдаемых линий в каждой серии одному типу оптически активных эрбиевых центров, а с другой, — говорит о различной природе наблюдаемых центров. Для линий ФЛ центров Er–Ge1 типичными являются следующие значения параметров: $E_1 \approx 12\text{ мэВ}$, $E_2 \approx 51\text{ мэВ}$, $C_1 \approx 2.65$, $C_2 \approx 1236$.

Энергии деактивации и константы взаимодействия, описывающие процесс температурного гашения линий фотолюминесценции центров Er–Ge1 и серии линий $L_2^1-L_2^4$ в спектрах структур Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si с $x \geq 25\%$

Линия	E_1 , мэВ	C_1	E_2 , мэВ	C_2
L_1^1	12.2	1.13	50.1	1278
L_1^2	11.1	3.36	50.8	1089
L_1^3	11.7	3.59	50.8	1259
L_1^4	12.6	2.59	51.8	1138
L_1^5	11.3	2.59	51.2	1415
L_2^1	-6.5	4.59	49.1	223
L_2^2	-5.2	9.69	48	252
L_2^3	-5.9	11.12	48	352
L_2^4	-6.27	3.54	48.3	494

Полученное значение энергии деактивации E_1 лежит в диапазоне 4–15 мэВ и является характерным для процессов температурного гашения ФЛ оптически активных центров, содержащих ионы Er^{3+} , в кремниевых матрицах [9,16]. В рамках общепринятой модели экситонного возбуждения [17] энергия E_1 может быть расценена как энергия связи экситона на эрбиевом центре. В рамках этой модели энергия деактивации E_1 не зависит от условий получения образцов и определяется только типом оптически активного центра. Коэффициент C_1 в этом случае зависит от наличия конкурирующих каналов захвата экситонов в активном слое и определяется параметрами самого оптически активного центра, а именно эффективным сечением захвата экситона и эффективностью процесса возбуждения [7]. Учитывая экситонный механизм возбуждения ионов Er^{3+} , можно понять причину наблюдаемого температурного поведения линий $L_2^1-L_2^4$, интенсивность которых согласованно возрастает в интервале температур от 8 до 60 К (рис. 3, *b*). Рост интенсивности сигнала ФЛ линий $L_2^1-L_2^4$ в этом температурном интервале описывается энергией активации $E_1 \approx 6\text{ мэВ}$. Полученное значение близко к известным значениям энергии связи экситонов на мелких примесных центрах в кремниевых матрицах и, таким образом, наблюдаемое увеличение интенсивности сигнала ФЛ можно связать с процессами отрыва экситонов от мелких примесных центров и их последующим захватом на оптически активный центр, связанный с Er. Последний, очевидно, имеет меньшее сечение возбуждения по сравнению с центром Er–Ge1. Для ряда оптически активных эрбиевых центров аналогичный эффект наблюдался в структурах Si:Er [7]. Как видно из таблицы, константы C_1 , описывающие процессы активации сигнала ФЛ линий $L_2^1-L_2^4$, превышают аналогичные константы, полученные для линий ФЛ центра Er–Ge1. В высокотемпературной области ($T > 60\text{ К}$) значения энергий деактивации E_2 линий ФЛ центра Er–Ge1 и линий ФЛ $L_2^1-L_2^4$ близки по своим значениям, что, очевидно,

связано с преобладанием в этом интервале температур процессов оже-девозбуждения редкоземельной примеси. Известный механизм „обратной передачи энергии“ [18], также ответственный за процессы гашения сигнала ФЛ в высокотемпературном интервале, очевидно, в данном случае можно исключить из рассмотрения, поскольку энергии деактивации E_2 в этом механизме должны зависеть от типа рассматриваемого оптически активного центра. Полученные для линий $L_2^1-L_2^4$ значения коэффициентов взаимодействия C_2 примерно в 4 раза меньше значений, полученных для линий ФЛ центров Er-GeI , что свидетельствует о более высокой температурной стабильности наблюдаемого центра. Здесь следует заметить, что, несмотря на слабую выраженность в спектрах ФЛ линий $L_2^2-L_2^4$, учет линий этой серии значительно уменьшает разброс энергетических параметров, получаемых при анализе температурных зависимостей сигнала ФЛ. Приводимый выше разброс значений энергий деактивации E_2 центров Er-GeI составляет ~ 0.6 мэВ, и исключение из анализа температурных зависимостей хотя бы одной из линий серии L_2 увеличивает эту величину до ~ 3 мэВ.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведен детальный анализ основных типов оптически активных эрбиевых центров, вносящих преимущественный вклад в сигнал ФЛ гетероструктур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия в гетерослое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$, варьруемым в диапазоне от 10 до 30%. Рассмотрена взаимосвязь параметров гетерослоя, в частности его молярного (x) и примесного состава, с типом формируемых оптически активных эрбиевых центров. Показано, что преимущественный вклад в сигнал фотолюминесценции гетероструктур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия $< 25\%$ вносят центры, содержащие кислород и ион Er^{3+} , в частности наблюдавшиеся ранее в слоях $\text{Si}:\text{Er}$ центры Er-OI , низкосимметричные комплексы иона Er^{3+} с кислородом, и центры иона эрбия в SiO_x -подобных преципитатах в кремнии, вклад которых в сигнал фотолюминесценции непосредственно зависит от содержания кислорода в слое. С увеличением содержания германия в гетерослое $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ ($x \geq 25\%$) наблюдается формирование нового типа оптически активных эрбиевых центров, представленных в спектрах фотолюминесценции сериями линий 6508.1, 6481.6, 6468.1, 6443.5, 6423.8, 6333, 6303 cm^{-1} и 6501.6, 6473, 6457, 6434.8 cm^{-1} . Последняя серия проявляется в спектрах фотолюминесценции структур $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ с содержанием германия $\geq 25\%$ при повышенных температурах ($T \geq 8$ К). По результатам анализа температурных зависимостей ФЛ, зависимостей от интенсивности возбуждения и анализа воспроизводимости серий линий в разных образцах делается вывод о принадлежности наблюдаемых линий двум германийсодержащим эрбиевым центрам, несколько различающимся по своей микрокри-

сталлической структуре. Высказывается предположение о принадлежности серии линий 6508.1, 6481.6, 6468.1, 6443.5, 6423.8, 6333, 6303 cm^{-1} оптически активному центру, в котором редкоземельный ион находится в положении внедрения в кристаллической решетке и который содержит 2 атома германия в ближайшем окружении (центр Er-GeI); возможные типы симметрии этого центра — D_{2d} , C_{2v} , C_s . Наблюдаемое увеличение сигнала ФЛ второй серии линий при повышенных температурах объясняется особенностями возбуждения редкоземельной примеси.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 08-02-01063, 07-02-01304) и NWO (проект № 047.011.2005.003), а также программами РАН.

Авторы выражают благодарность Б.Я. Беру и А.П. Коварскому за проведение ВИМС-исследований.

Список литературы

- [1] M.V. Stepikhova, L.V. Krasil'nikova, Z.F. Krasil'nik, V.G. Shengurov, V.Yu. Chalkov, S.P. Svetlov, D.M. Zhigunov, V.Yu. Timoshenko, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov. *J. Cryst. Growth*, **288**, 65 (2006).
- [2] Z.F. Krasilnik, B.A. Andreev, T. Gregorkievicz, W. Jantsch, D.I. Kryzhkov, L.V. Krasilnikova, V.P. Kuznetsov, H. Przybylinska, D.Yu. Remizov, V.B. Shmagin, M.V. Stepikhova, V.Yu. Timoshenko, N.Q. Vinh, A.N. Yablonskiy, D.M. Zhigunov. *J. Mater. Res.*, **21**, 574 (2006).
- [3] М.В. Степихова, Д.М. Жигунов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Тимошенко, Л.В. Красильникова, В.Ю. Чалков, С.П. Светлов, О.А. Шальгина, П.К. Кашкаров, З.Ф. Красильник. *Письма ЖЭТФ*, **81**, 614 (2005).
- [4] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, Ю.Н. Дроздов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **65**(2), 203 (2001).
- [5] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова, Т.Н. Сергиевская, В.В. Постников. *Кристаллография*, **16**, 432 (1971).
- [6] M.V. Stepikhova, L.V. Krasil'nikova, Z.F. Krasil'nik, V.G. Shengurov, V.Yu. Chalkov, D.M. Zhigunov, O.A. Shalygina, V.Yu. Timoshenko. *J. Opt. Mater.*, **28**(6-7), 893 (2006).
- [7] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmethofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. *Phys. Rev. B*, **54**, 2532 (1996).
- [8] A.Yu. Andreev, B.A. Andreev, H. Ellmer, H. Hutter, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, S. Lanzerstorfer, L. Palmethofer, K. Piplits, R.A. Rubtsova, N.S. Sokolov, V.B. Shmagin, M.V. Stepikhova, E.A. Uskova. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 534 (1999).
- [9] Б.А. Андреев, Т. Грегоркевич, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, Д.И. Курицын, М.В. Степихова, В.Г. Шенгуров, В.Б. Шмагин, А.Н. Яблонский, В. Янч. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **67**(2), 273 (2003).
- [10] В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, Б.Я. Бер, Ю.Н. Дроздов, А.Н. Яблонский. *ФТП*, **36**, 662 (2002).
- [11] W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, L. Palmethofer, M. Stepikhova, H. Preier. *J. Luminesc.*, **80**, 9 (1999).
- [12] М.В. Степихова. Автореф. канд. дис. (Нижний Новгород, 2006).

- [13] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 1381 (1962).
- [14] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М., Мир, 1973).
- [15] Б.А. Андреев, А.Ю. Андреев, Д.М. Гапонова, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, А.В. Новиков, М.В. Степихова, В.Б. Шмагин, Е.А. Ускова, С. Ланцершторфер. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **64** (2), 269 (2000).
- [16] М.С. Бреслер, Т. Грегоркевич, О.Б. Гусев, Н.А. Соболев, Е.И. Теруков, И.Н. Ясиевич, Б.П. Захарченя. *ФТТ*, **41** (5), 851 (1999).
- [17] O.B. Gusev, M.S. Bresler, P.E. Pak, I.N. Yassievich, M. Forcales, N.Q. Vinh, T. Gregorkiewicz. *Phys. Rev. B*, **64**, 0753021 (2001).
- [18] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, L.C. Kimerling. *Phys. Rev. B*, **54**, 17603 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Optically active Er^{3+} -containing centers in $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:Er heterostructures

L.V. Krasilnikova, M.V. Stepikhova, N.A. Baidakova, Yu.N. Drozdov, Z.F. Krasilnik, V.Yu. Chalkov, V.G. Shengurov**

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia
* Physico-Technical Research Institute,
Nizhny Novgorod State University,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract We have performed a detailed analysis of optically active Er^{3+} centers that contribute to the photoluminescence response of $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:Er/Si structures with Ge content from 10 to 30%. A relationship is established between the origin of optically active Er^{3+} centers and oxygen concentration and Ge content in a $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:Er heterolayer. Well-known oxygen-related optically active Er^{3+} centers make a major contribution to the photoluminescence response of $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:Er/Si heterostructures with Ge content less than 25%. Increase of Ge content in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$:Er layers, $x \geq 25\%$, leads to formation of new type of optically active centers — germanium-containing optically active Er^{3+} centers.