

Особенности фотолюминесценции ионов эрбия в структурах с аморфными и кристаллическими нанокластерами кремния в матрице диоксида кремния

© С.А. Дьяков[¶], Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

(Получена 2 сентября 2009 г. Принята к печати 10 сентября 2009 г.)

Исследованы фотолюминесцентные свойства структур аморфных и кристаллических кремниевых нанокластеров со средними размерами не более 4 нм в легированной эрбием матрице диоксида кремния. Установлено, что при увеличении концентрации ионов Er^{3+} от 10^{19} до 10^{21} см^{-3} времена жизни их фотолюминесценции на длине волны 1.5 мкм уменьшаются от 5.7 до 2.0 мс в образцах с аморфными нанокластерами, в то время как для структур с нанокристаллами указанные времена лежат в диапазоне от 3.5 до 1.5 мс. Укорочение времен жизни эрбиевой фотолюминесценции с ростом концентрации ионов объясняется эффектами концентрационного тушения и влиянием остаточных постимплантационных дефектов, в то время как различие времен для образцов с аморфными и кристаллическими нанокластерами интерпретируется как проявление разных вероятностей обратной передачи энергии от ионов Er^{3+} к твердотельной матрице в обсуждаемых типах структур.

1. Введение

Как известно, кремниевые нанокристаллы (nc-Si) с размерами порядка нескольких нанометров обладают новыми оптическими свойствами, отличными от свойств монокристаллического кремния (c-Si). Вследствие квантового размерного эффекта энергия запрещенной зоны таких nc-Si и, следовательно, энергия оптических переходов в них сдвигается в область больших энергий [1]. Этот эффект объясняет наблюдаемую достаточно эффективную фотолюминесценцию (ФЛ) и электролюминесценцию структур с nc-Si в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра [1–3]. В то же время наиболее привлекательными с точки зрения практического использования представляются структуры, содержащие как nc-Si, так и примесь редкоземельного элемента эрбия, поскольку последний в форме ионов Er^{3+} характеризуется узкой полосой свечения с максимумом на длине волны 1.54 мкм, соответствующей области минимальных потерь оптических телекоммуникационных систем [4,5]. В большом числе работ было установлено, что легированные эрбием структуры nc-Si в матрице диоксида кремния (SiO_2) обладают интенсивной ФЛ ионов Er^{3+} на длине волны 1.54 мкм [6–10]. Данный эффект хорошо объясняется переносом энергии возбуждения от nc-Si к Er^{3+} с последующим излучательным переходом ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ во внутренней 4f-оболочке ионов [8–11]. Однако существует ряд безызлучательных процессов, понижающих эффективность эрбиевой ФЛ и укорачивающих ее время жизни, что осложняет практическое использование легированных эрбием структур с nc-Si. В частности, имеют место процессы обратной передачи энергии возбужденных ионов Er^{3+} нанокристаллам [9,12] и так называемая кооперативная апконверсия в системе взаимодействующих ионов [4,9].

Было установлено, что для достижения высокой скорости возбуждения ионов Er^{3+} необходимо уменьшение размеров nc-Si или частичное разупорядочение кристаллической решетки в нанокристалле [10,11,13]. Таким образом, оказываются перспективными структуры аморфных кремниевых нанокластеров в матрице SiO_2 [14]. Важное преимущество таких структур перед образцами с nc-Si заключается также в том, что они могут быть получены при более низких температурах отжига [15]. В дальнейшем такие образцы мы будем называть структурами с аморфными нанокластерами кремния (ac-Si). В литературе продемонстрирована возможность достижения эффективной фотосенсибилизации ФЛ ионов Er^{3+} на длине волны 1.5 мкм при использовании структур с ac-Si [14]. В то же время для использования таких структур в условиях интенсивного возбуждения, в том числе в оптических усилителях, следует также знать времена жизни эрбиевой люминесценции. Выполненное нами в настоящей работе исследование спектров и кинетик ФЛ структур nc-Si и ac-Si в матрице SiO_2 , легированной эрбием, позволило выявить существенное различие во временах жизни возбужденных состояний ионов в присутствии кремниевых нанокристаллов и аморфных нанокластеров.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые образцы формировались методом реактивного распыления мишени SiO [16]. Всего было нанесено 20 пар слоев SiO и SiO_2 , толщина каждого слоя составляла 4 нм. Последующий отжиг в атмосфере азота при температуре 1100°C приводил к формированию кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 (структуры nc-Si/ SiO_2). Отжиг при температуре 900°C приводил к образованию кремниевых нанокластеров аморфного типа (структуры ac-Si/ SiO_2), что было установле-

[¶] E-mail: sergey_dyakov@mail.ru

но в экспериментах по комбинационному рассеянию света [15]. Из данных просвечивающей электронной микроскопии следовало, что после отжига при температуре 1100°C образцы представляли собой слои плотно упакованных нанокристаллов кремния с размерами не более 4 нм, разделенные слоями SiO_2 [10,16]. Концентрация нанокристаллов в исследуемых образцах составила порядка 10^{19} см^{-3} . Внедрение эрбия осуществлялось методом ионной имплантации с дозой от 10^{14} до $7 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ и глубиной имплантации около 100 нм, что дает среднюю концентрацию ионов в диапазоне от 10^{19} до 10^{21} см^{-3} . Таким образом, при увеличении дозы имплантации от 10^{14} до $7 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ на один нанокластер кремния в объеме образца приходилось соответственно порядка от 1 до 100 ионов эрбия.

ФЛ возбуждалась непрерывным излучением твердотельного лазера Nd:YAG (длина волны 473 нм, мощность 20–40 мВт), а также импульсным азотным лазером (длина волны 337 нм, энергия в импульсе 1 мкДж, длительность импульса 10 нс, частота повторений импульсов 10 Гц). Лазерное излучение фокусировалось на образец в пятно диаметром 2 мм. Сигнал ФЛ регистрировался при помощи InGaAs-фотодиода с временным разрешением 0.2 мс и диапазоном чувствительности 900–1600 нм, а также фотодетекторами с ПЗС-матрицами (приборы с зарядовой связью) и диапазонами чувствительности 200–1150 и 900–1700 нм. Спектральное разрешение при выполнении эксперимента составило 1 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Установлено, что спектры ФЛ образцов nc-Si/SiO₂:Er и ac-Si/SiO₂:Er состоят из двух полос. Первая представляет собой широкую полосу с шириной 250 нм и максимумом на 850 нм (рис. 1) и ассоциируется с собственной ФЛ кремниевых нанокластеров. Можно предположить, что ФЛ образцов nc-Si/SiO₂ является следствием излучательной рекомбинации экситонов, локализованных в нанокристаллах кремния [1]. При этом ширина полосы ФЛ определяется дисперсией размеров нанокристаллов. В то же время ФЛ образцов nc-Si/SiO₂, по-видимому, есть результат девозбуждения состояний, связанных с аморфным нанокластером [14]. При этом интенсивность ФЛ нанокристаллов была на 2 порядка выше, чем нанокластеров. Вторая полоса с максимумом на длине волны 1535 нм и шириной около 50 нм (рис. 2) соответствует переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ во внутренней 4f-оболочке Er³⁺. Отметим, что, несмотря на различие интенсивностей ФЛ нанокластеров и нанокристаллов на 2 порядка, интенсивности ФЛ ионов эрбия для обоих типов образцов при каждой концентрации эрбия практически одинаковы для всех доз имплантации (рис. 3). При увеличении дозы эрбия от 10^{14} до 10^{15} см^{-2} происходило

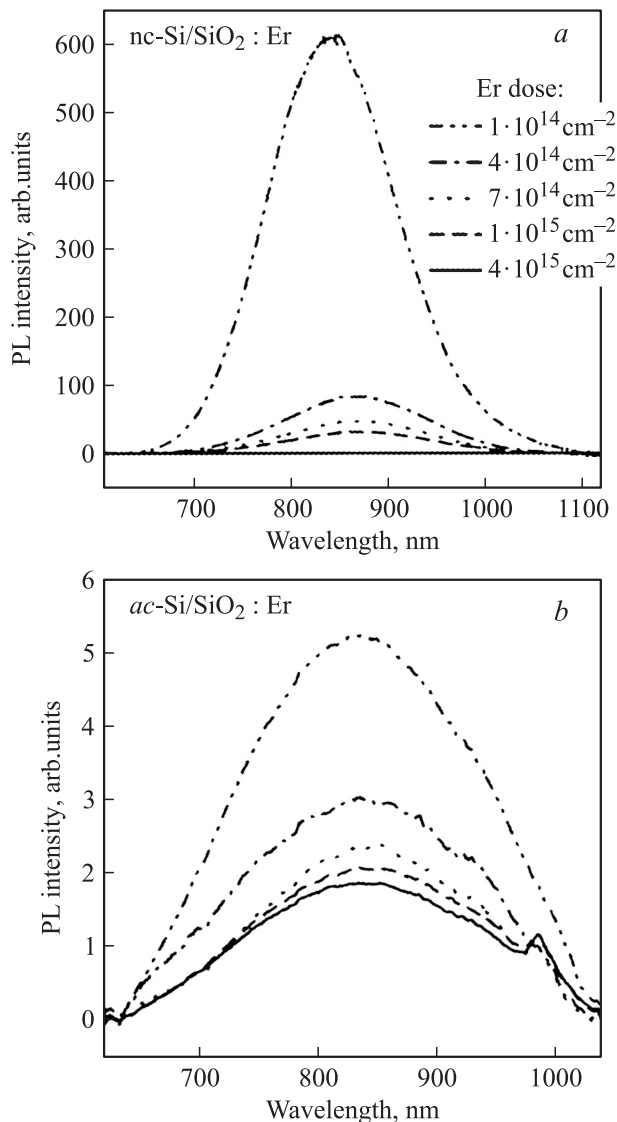


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов nc-Si/SiO₂:Er (a) и ac-Si/SiO₂:Er (b) при различных дозах имплантации эрбием, указанных на рис. a.

практически линейное увеличение интенсивности эрбиевой ФЛ. Сублинейный рост интенсивности ФЛ при дозах ионов Er³⁺, превышающих 10^{15} см^{-2} , вызван, по всей видимости, эффектами концентрационного тушения и кооперативной апконверсии [4]. На присутствие последнего эффекта указывает появление и усиление с ростом концентрации ионов дополнительного пика эрбиевой ФЛ на длине волны 980 нм (1.26 эВ), соответствующего переходам со второго ($^4I_{11/2}$) на основной ($^4I_{15/2}$) уровень Er³⁺ (см. рис. 1, b).

Из рис. 1 и 2 видно, что в образцах nc-Si/SiO₂ присутствие ионов Er³⁺ вызывает уменьшение интенсивности собственной ФЛ квантовых точек на порядок и более, в то время как в образцах ac-Si/SiO₂ — всего в 2 раза. Этот факт говорит о том, что механизмы возбуждения ионов эрбия в двух рассматриваемых типах

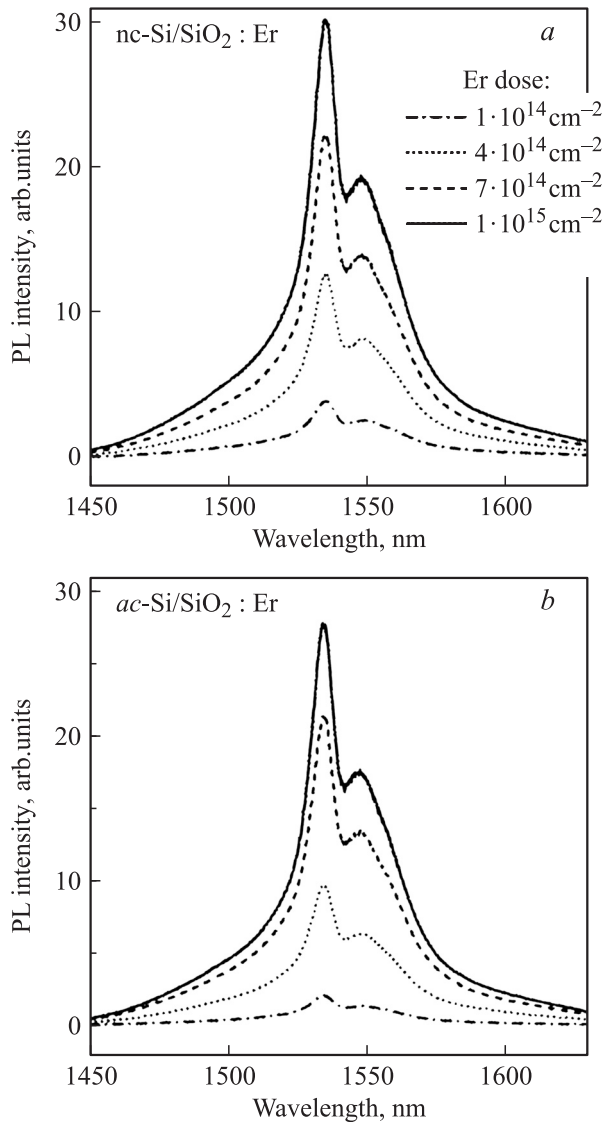


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции ионов Er^{3+} в образцах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ (a) и $\text{ac-Si/SiO}_2:\text{Er}$ (b) при различных дозах имплантации эрбием, указанных на рис. а.

матриц различны. На основании исследований спектров и кинетик ФЛ образцов $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ в ряде работ был сделан вывод о том, что эрбиевая ФЛ возбуждается посредством взаимодействия ионов с экситонами, локализованными в нанокристаллах, по механизму Ферстера–Декстера [7,10], либо в результате короткодействующего оже-процесса [11]. При этом, с одной стороны, в результате рекомбинации экситонов имеет место перенос их энергии к ионам Er^{3+} . С другой стороны, возбужденные ионы могут передавать свою энергию обратно в твердотельную матрицу по аналогичным механизмам. Как было продемонстрировано в работе [12], процессы обратной передачи энергии приводят к укорочению времени жизни эрбиевой ФЛ, а значит, к снижению концентрации возбужденных ионов. Для исследования механизма взаимодействия ионов Er^{3+}

с матрицами ac-Si/SiO_2 и nc-Si/SiO_2 нами были измерены временные зависимости эрбиевой ФЛ на длине волны 1535 нм после окончания лазерного импульса. На рис. 4 приведен пример таких зависимостей для образцов nc-Si/SiO_2 и ac-Si/SiO_2 с дозой имплантации эрбия $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Видно, что кинетики эрбиевой ФЛ следуют практически моноэкспоненциальному закону с временами жизни, имеющими заметно меньшие значения для образцов nc-Si/SiO_2 по сравнению с ac-Si/SiO_2 . Было установлено, что для образцов ac-Si/SiO_2 время жизни ФЛ уменьшается от 5.7 до 2.0 мс при увеличении дозы эрбия от 10^{14} до $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При этом для образцов nc-Si/SiO_2 время жизни эрбиевой ФЛ при росте концентрации эрбия снижается от 3.5 до 1.5 мс (рис. 5).

Наблюдаемое для обоих видов образцов уменьшение времени жизни эрбиевой ФЛ с ростом концентрации ионов эрбия может быть вызвано как дефектами, вызван-

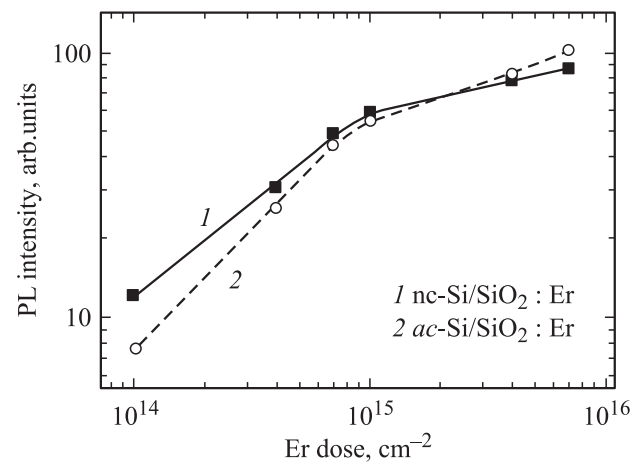


Рис. 3. Зависимости интенсивности фотолуминесценции на длине волны 1535 нм для образцов с нанокристаллами (1) и аморфными нанокластерами (2) кремния в зависимости от дозы имплантации эрбием.

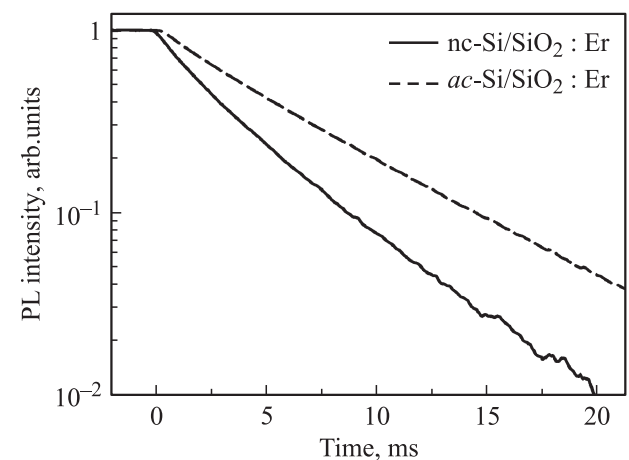


Рис. 4. Кинетики фотолуминесценции ионов Er^{3+} на длине волны 1535 нм для образцов nc-Si/SiO_2 и ac-Si/SiO_2 , доза имплантации эрбием $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

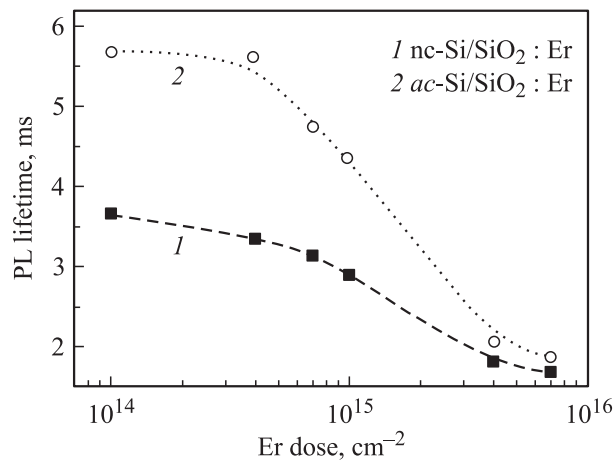


Рис. 5. Определенные из кинетик фотолюминесценции на длине волны 1535 нм времена жизни ионов Er^{3+} для образцов с нанокристаллами (1) и нанокластерами (2) кремния в зависимости от дозы имплантации эрбием.

ными процессом имплантации, так и связано с процессом кооперативной апконверсии. Отметим, что для всех концентраций времена жизни ФЛ ионов Er^{3+} в структурах nc-Si/SiO₂:Er оказались меньше, чем в ac-Si/SiO₂:Er. Указанное различие времен может свидетельствовать о различном локальном окружении ионов Er^{3+} в анализируемых структурах с аморфными и кристаллическими нанокластерами. Как отмечалось во Введении, при нахождении эрбия в однородной матрице чистого SiO₂ его времена свечения лежат в диапазоне 20–30 мс [4] в зависимости от чистоты оксида и концентрации ионов. Для структур nc-Si/SiO₂:Er времена укорачиваются с 6 до 2 мс при увеличении размеров нанокристаллов с 1.5 до 4.5 нм, что объясняется усилением процессов обратной передачи энергии [12]. Отметим, что при нахождении Er^{3+} в аморфном кремнии время жизни эрбиевой ФЛ составляет порядка десятков микросекунд ввиду эффективного девозбуждения ионов при взаимодействии с аморфной матрицей [17]. Измеренные в нашем эксперименте времена указывают на то, что ионы Er^{3+} находятся в матрице SiO₂, но ощущают влияние нанокластеров аморфной или кристаллической природы. Причем укорочение времен жизни возможно при взаимодействии ионов эрбия с находящимися дефектами в оксиде, в том числе как с гидроксильными радикалами OH^- [4], так и с электронными состояниями аморфных нанокластеров. Так как используемая технология получения образцов не предполагает существенного различия химического состава оксида и дефектов в них, можно ожидать, что главным фактором, влияющим на девозбуждение ионов Er^{3+} , являются электронные состояния нанокластеров. Предполагая, что девозбуждение ионов Er^{3+} происходит по механизму, аналогичному механизму возбуждения, например, по механизму Ферстера–Декстера, можно ожидать, что плотность оптически активных состояний, соответствующих энергии

переходов ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , для структур с аморфными кластерами меньше, и (или) силы осцилляторов таких переходов ниже, чем для образцов с нанокристаллами. Однако эффективность ФЛ ионов эрбия в исследуемых образцах, которая также определяется указанными выше факторами, оказалась близкой для структур ac-Si/SiO₂ и nc-Si/SiO₂. Возможной причиной более высокого темпа девозбуждения состояний ионов эрбия в структурах nc-Si/SiO₂ по сравнению с образцами ac-Si/SiO₂ могут являться большие средние расстояния между оптически активными ионами и нанокристаллами (нанокластерами). Поскольку нанокластеры были сформированы при более низких температурах, чем нанокристаллы, размер первых, очевидно, меньше, чем последних [15]. В то же время вне зависимости от конкретных механизмов девозбуждения ионов в исследуемых структурах проведенные эксперименты однозначно указывают на более высокий темп их девозбуждения при наличии нанокристаллов по сравнению с аморфными нанокластерами. Указанное различие уменьшается с ростом концентрации ионов эрбия, что, очевидно, связано с наличием конкурирующих механизмов, обусловленных постимплантационными дефектами в оксидной матрице.

4. Заключение

Проведено сравнение спектров и кинетик ФЛ ионов Er^{3+} в структурах кремниевых нанокристаллов и аморфных нанокластеров, находящихся в матрице диоксида кремния, легированной эрбием. Показано, что, несмотря на относительно невысокую интенсивность собственной ФЛ аморфных нанокластеров по сравнению с нанокристаллами, интенсивности ФЛ ионов эрбия для обоих типов образцов практически одинаковы. При этом время жизни эрбиевой ФЛ в слабелегированных структурах с аморфными нанокластерами достигают 5.7 мс, что в полтора раза больше, чем в образцах с nc-Si. По-видимому, природа центров безызлучательной рекомбинации в матрице ac-Si/SiO₂ и механизм взаимодействия нанокластеров кремния с ионами эрбия позволяют последним сохранять свое возбужденное состояние на временах, более близких к временам жизни в матрице SiO₂, чем в аморфном кремнии. Данный эффект может быть вызван различными механизмами девозбуждения ионов Er^{3+} в образцах с аморфными и кристаллическими кластерами. Детали таких механизмов подлежат дальнейшим исследованиям.

Авторы выражают благодарность проф. М. Захариас (Университет Альберта-Людвига, г. Фрайбург) и проф. П.К. Кашкарову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за полезные обсуждения.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-01041-а и выполнялась на оборудовании ЦКП физического факультета МГУ.

Список литературы

- [1] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).
- [2] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi. Phys. Rev. B, **62**, 16 820 (2000).
- [3] J. Barreto, M.P. Ivarez, J.A. Rodriguez, A. Morales, M. Riera, M. Lopez, B. Garrido, L. Lechuga, C. Dominguez. Physica E **38**, 193 (2007).
- [4] A. Polman. J. Appl. Phys., **82**, 1 (1997).
- [5] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. MRS Bulletin, **4**, 25 (1998).
- [6] M. Fujii, M. Yashida, Y. Kanzava, S. Hayashi, K. Yamamoto. Appl. Phys., **71**, 1198 (1997).
- [7] M.L. Brongersma, P.G. Kik, A. Polman, K.S. Min, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **76**, 351 (2000).
- [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**, 367 (2002).
- [9] D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negr. Phys. Rev. B, **67**, 245 301 (2003).
- [10] V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, O.A. Shalygina, B.V. Kamenev, D.M. Zhigunov, S.A. Teterukov, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias. J. Appl. Phys., **96**, 2254 (2004).
- [11] I.N. Yassievich, A.S. Moskalenko, A.A. Prokofiev. Opt. Mater., **28**, 810 (2006).
- [12] Д.М. Жигунов, О.А. Шалыгина, С.А. Тетеруков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, М. Zacharias. ФТП, **40**, 1224 (2006).
- [13] M. Fujii, K. Imakita, K. Watanabe, S. Hayashi. J. Appl. Phys., **95**, 272 (2004).
- [14] G. Franzo, S. Boninelli, D. Pacifici, F. Priolo, F. Iacona, C. Bonfigliorno. Appl. Phys. Lett., **82**, 3871 (2003).
- [15] D.M. Zhigunov, V.V. Seminogov, V.Yu. Timoshenko, V.I. Sokolov, V.N. Glebov, A.M. Malyutin, N.E. Maslova, O.A. Shalygina, S.A. Dyakov, V.Ya. Panchenko, P.K. Kashkarov. Phys. E: Low-Dim. Syst. & Nanostructur., **41**, 1006 (2009).
- [16] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing. Appl. Phys. Lett., **80**, 661 (2002).
- [17] B.V. Kamenev, V.Yu. Timoshenko, E.A. Konstantinova, V.Kh. Kudoyarova, E.I. Terukov, P.K. Kashkarov. J. Non-Cryst. Sol., **299** (1), 668 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

Specific features of erbium ion photoluminescence in structures with amorphous and crystalline silicon nanoclusters in silica matrix

S.A. Dyakov, D.M. Zhigunov, V.Yu. Timoshenko

Physics Department of M.V. Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Photoluminescence properties of the structures of amorphous or crystalline clusters with mean sizes below 4 nm in silica dioxide matrix doped with erbium with concentrations of 10^{19} – 10^{21} cm⁻³ have been investigated. It was established that the lifetime of photoluminescence Er³⁺ ions at 1.54 μm in the samples with amorphous clusters decreases from 5.7 to 2.0 ms when the concentration of ions increases from 10^{19} to 10^{21} cm⁻³, while for the samples with nanocrystals the lifetimes are in the range from 3.5 to 1.5 ms. The time shortening with the concentration growth is explained by effects of the concentration quenching as well as by an influence of the postimplantation defects. The difference in lifetime between the samples with amorphous and crystalline nanoclusters is interpreted as an evidence of different probabilities of the energy back transfer from Er³⁺ ions to solid state matrix in the structures discussed.