

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА**

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Жигунов Денис Михайлович

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЭРБИЯ В СЛОЯХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЯ И В СТРУКТУРАХ С
КРЕМНИЕВЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ**

Специальность 01.04.10
Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на физическом факультете Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор В.Ю. Тимошенко

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор В.А. Кульбачинский

кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник В.В. Ушаков

Ведущая организация:

Институт физики микроструктур РАН (Н. Новгород)

Защита состоится 8 июня 2006 года в 16 часов на заседании Специализированного Совета Д-501.001.70 в МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, г. Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, ауд. 2-05^а криогенного корпуса.

Автореферат разослан "4" мая 2006 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д-501.001.70
в МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из актуальных задач современной полупроводниковой оптоэлектроники является исследование новых материалов, обладающих высокой эффективностью эмиссии света при оптическом или электрическом возбуждении и основанных на кремнии – базовом элементе микроэлектроники. Цель таких исследований – создание светоизлучающего прибора, совместимого со стандартной кремниевой технологией для внедрения в существующие интегральные схемы. Излучательная эффективность объёмного кристаллического кремния чрезвычайно мала вследствие непрямозонности данного материала. Резкого увеличения интенсивности люминесценции удаётся добиться при переходе к нанокристаллическому кремнию [1]. Однако, ряд проблем, таких, например, как наличие флуктуаций размеров кремниевых нанокристаллов, существенно затрудняет задачу получения оптического усиления и лазерного эффекта в подобных структурах. В этой связи весьма перспективным представляется альтернативный способ увеличения излучательной способности кремния, а именно, использование его в качестве матрицы для сенсibilизации люминесценции различных примесей. Среди последних особое внимание привлекают ионы редкоземельных элементов, и, в частности, ионы эрбия (Er^{3+}). Будучи переведёнными в возбуждённое состояние, они способны излучать свет с длиной волны около 1.5 мкм, что соответствует минимуму потерь оптоволоконных линий связи [2]. Создание оптического усилителя или лазера на основе легированной эрбием кремниевой матрицы позволило бы интегрировать на единой подложке элементы опто- и микроэлектроники. Для этих целей необходимо как глубокое понимание механизмов возбуждения и девозбуждения ионов Er^{3+} при их взаимодействии с твердотельной матрицей, так и изучение условий, необходимых для получения оптического усиления.

Целью данной работы являлось исследование фотолюминесцентных (ФЛ) свойств легированных эрбием структур на основе кремния для получения

информации о процессах возбуждения и релаксации электронных состояний ионов Er^{3+} в неоднородной твердотельной матрице, а также для изучения условий достижения инверсной населённости уровней энергии ионов Er^{3+} при интенсивной оптической накачке. Объектами изучения являлись структуры кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния, легированные эрбием ($\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$), а также слои твердых растворов кремний-германия с примесью эрбия ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$). Перспективность $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ -структур объясняется высоким квантовым выходом ($\sim 1\%$) и хорошей температурной стабильностью ФЛ. Образцы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ характеризуются, в свою очередь, высокой степенью локализации света в активном кремний-германиевом слое за счёт своей волноводной структуры, а также возможностью возбуждения люминесценции электрическим током.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние структурных свойств образцов $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ и $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er/Si}$, а также интенсивности оптической накачки и температуры на среднее время жизни и интенсивность ФЛ ионов Er^{3+} .

2. Провести экспериментальное и теоретическое исследование зависимости спектра и среднего времени жизни эрбиевой ФЛ от размеров кремниевых нанокристаллов в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$.

3. В рамках феноменологической модели проанализировать процессы релаксации энергии электронного возбуждения в связанной системе на основе ионов эрбия и кремниевых нанокристаллов в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ и сравнить выводы модели с результатами эксперимента.

4. Экспериментально исследовать возможность достижения инверсной населённости уровней ионов Er^{3+} в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ и $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er/Si}$.

Для решения поставленных задач измерялись спектры и кинетики ФЛ образцов $\text{Si/Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er/Si}$ с различным содержанием германия, а также образцов $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ с кремниевыми нанокристаллами (nc-Si) различного размера. Использовались диапазоны температур от 10 до 300 К и интенсивности

оптической накачки от 1 мВт/см^2 до 10 Вт/см^2 . Полученные экспериментальные результаты были проанализированы в рамках предложенных теоретических моделей.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации:

1) Проведено всестороннее исследование зависимости времени жизни и интенсивности ФЛ ионов эрбия в образцах nc-Si/SiO₂:Er и Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si от структурных параметров, интенсивности оптической накачки и температуры.

2) Обнаружено и объяснено влияние размеров кремниевых нанокристаллов на ширину спектра и время жизни ФЛ ионов эрбия в структурах nc-Si/SiO₂:Er.

3) Показано, что феноменологическая модель передачи и релаксации энергии в системе взаимодействующих ионов эрбия и экситонов хорошо описывает экспериментальные данные по измерению ФЛ структур nc-Si/SiO₂:Er.

4) Впервые на основании экспериментальных данных и теоретического анализа продемонстрирована возможность достижения инверсной населённости уровней ионов Er³⁺ в структурах nc-Si/SiO₂:Er и Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в работе новые результаты являются важными как для понимания фундаментальных электронных и оптических свойств легированных эрбием кремниевых структур, так и в прикладном плане – как следующий шаг на пути создания компактных диодов, оптических усилителей и лазеров, совместимых с кремниевой технологией и системами телекоммуникации.

Автор защищает:

- 1) Новую информацию о кинетике ФЛ оптически активных центров эрбия в твердых растворах Si_{1-x}Ge_x:Er ($x > 0.08$).
- 2) Новые экспериментальные и теоретические данные о влиянии размеров кремниевых нанокристаллов, интенсивности оптической накачки и

температуры на ширину спектра и среднее время жизни ФЛ ионов Er^{3+} в структурах nc-Si/SiO₂:Er.

- 3) Полученный на основании экспериментальных данных вывод о возможности достижения инверсной населенности уровней эрбия в структурах nc-Si/SiO₂:Er и Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si при интенсивной оптической накачке.

Апробация работы

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 27 работах, из которых 10 статей в научных журналах (см. список публикаций) и 17 тезисов в сборниках докладов и трудов конференций. Апробация проходила на следующих конференциях: Совещание “Нанофотоника-2004”, Нижний Новгород, Россия, 2004; X Международная конференция “Физика диэлектриков” (“Диэлектрики-2004”), Санкт-Петербург, Россия, 2004; IV Международная конференция “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” Санкт-Петербург, Россия, 2004; V международный российско-украинский семинар “Нанофотоника и наноэлектроника”, Санкт-Петербург, Россия, 2004; 2nd International Conference on Materials science and Condensed Matter Physics, Chisinau, Moldova, 2004; Научная конференция “Ломоносовские чтения. Секция физики” МГУ, Москва, Россия, 2004; International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT’04), Rome, Italy, 2004; VI Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, Россия, 2004; Симпозиум “Нанопизика и Наноэлектроника”, Нижний Новгород, Россия, 2005; Научная конференция “Ломоносовские чтения. Секция физики”, МГУ, Москва, 2005; International Conference “Nanomeeting-2005”, Minsk, Belarus, 2005; The European Materials Conference “E-MRS-2005 Spring Meeting”, Strasbourg, France, 2005; 3-rd International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) and 9-th International Conference on Advanced Materials (ICAM 2005), Singapore, 2005; 13-th International symposium

“Nanostructures: physics and technology”, St. Petersburg, Russia, 2005; 21st International Conference on Amorphous and NonacrySTALLINE Semiconductors, Lisbon, Portugal, 2005; VII Российская конференция по физике полупроводников “Полупроводники - 2005”, Москва, Россия, 2005; X Симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника”, Нижний Новгород, Россия, 2006.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы из 132 наименований. Объём работы составляет 124 страницы текста, включая 62 рисунка и 4 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, обозначена цель и поставлены задачи исследования, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической значимости, приведены положения, выносимые на защиту, а также перечень конференций, в рамках которых происходила апробация работы, и список публикаций.

В первой главе представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию люминесценции ионов эрбия в различных твердотельных матрицах.

Раздел 1.1 посвящён обзору люминесцентных свойств ионов эрбия в диэлектриках. Приводится схема электронных состояний Er^{3+} в свободном состоянии и в твёрдотельной матрице, а также спектры и кинетики ФЛ ионов эрбия в кварцевых и силикатных стёклах. Обсуждается влияние диэлектрической проницаемости матрицы и послеимплантационного отжига на интенсивность и среднее время жизни эрбиевой ФЛ.

В разделе 1.2 приведены основные характеристики фото- и электролюминесценции ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии, структурах с кремниевыми нанокристаллами, а также кремний-германиевых тонких слоях. Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований, отражающие особенности спектров и характерные времена

жизни ФЛ, а также механизм возбуждения ионов эрбия для каждой из рассмотренных матриц.

В разделе 1.3 анализируется структура оптически активных эрбиевых центров в кремнии и оксиде кремния. Приводятся данные о спектральном положении пиков эрбиевой ФЛ в зависимости от симметрии состояния иона Er^{3+} . Обсуждается влияние ближайшего окружения на оптическую активность иона эрбия.

В разделе 1.4 рассматриваются эффекты, влияющие на люминесцентные свойства ионов Er^{3+} при высоких уровнях возбуждения, а также факторы, определяющие коэффициент оптического усиления легированных эрбием волноводных структур.

Завершает главу раздел 1.5, содержащий выводы из обзора литературы и постановку задач исследования.

Во второй главе описаны способы приготовления исследуемых образцов и их структура, а также методика измерения кинетик и спектров ФЛ.

В разделе 2.1 приведены данные о слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$. Образцы были получены методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в газовой фазе (атмосфера германа GeH_4) на подложке кремния c-Si (детали метода см. в [3]). Исследованные структуры $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ имели толщину активного слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ от 300 до 1100 нм и концентрацию германия от 8.73 до 28 %. При этом концентрация эрбия в активном слое составляла $(2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Раздел 2.2 включает описание метода приготовления и структурных свойств образцов nc-Si/SiO₂:Er. В работе исследовались два типа таких структур. Образцы nc-Si/SiO₂:Er типа 1 представляли собой многослойные структуры, изготовленные методом последовательного осаждения 30 пар слоёв SiO_x ($1 < x < 2$) и SiO₂ на кремниевую подложку. Последующий термический отжиг полученных образцов при температуре 1100 °С в атмосфере азота в течение 1 часа приводил к разделению фаз в слоях SiO_x и образованию кремниевых нанокристаллов в матрице SiO₂. При этом размер формируемых

нанокристаллов лежал в диапазоне от 1.5 до 4.5 нм в зависимости от толщины исходного слоя SiO_x , а дисперсия размеров nc-Si составляла $0.2 \div 0.5$ нм. На рис. 1 показаны ТЕМ-изображения поперечного сечения многослойных структур до (а) и после (б) отжига. После приготовления в часть образцов были имплантированы ионы Er^{3+} (энергия 300 кэВ, дозы от 10^{14} до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) с последующим отжигом возникших радиационных дефектов при температуре $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. По нашим оценкам средняя концентрация эрбия при использованных энергиях и дозах имплантации составляла от $6 \cdot 10^{18}$ до 10^{20} см^{-3} .

Образцы nc-Si/ SiO_2 :Er типа 2, представляющие собой слои SiO_2 , содержащие случайно расположенные кремниевые нанокристаллы и эрбий, были приготовлены одновременным распылением твердотельных мишеней c-Si, SiO_2 и Er_2O_3 в плазме высокочастотного разряда [5]. Толщина слоя, осаждавшегося на кварцевую подложку, составляла 1 мкм. Образцы подвергались отжигу в атмосфере азота в течение 30 минут при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, при котором происходит формирование кремниевых нанокристаллов. Снимок поперечного сечения структуры nc-Si/ SiO_2 :Er, полученный на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (HRTEM) представлен на рис. 1 (в). Пунктиром выделены нанокристаллические области кремния, соответствующие срезу кристаллографических плоскостей $\{111\}$. В

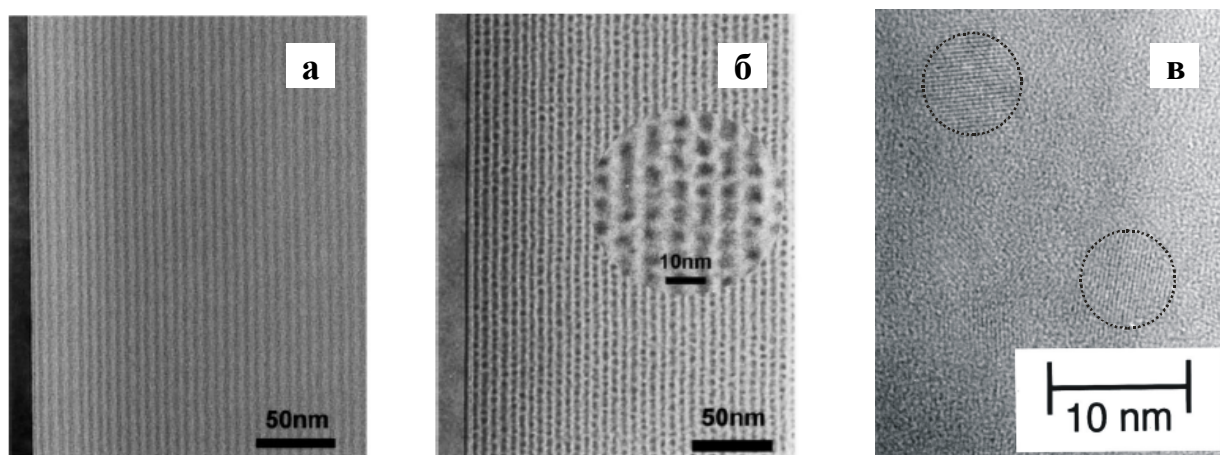


Рис. 1. ТЕМ снимки поперечного сечения $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ структур типа 1 до (а) и после (б) отжига [4], а также HRTEM-снимок поперечного сечения nc-Si/ SiO_2 структуры типа 2 (в) [5].

работе изучались структуры nc-Si/SiO₂:Er с размерами нанокристаллов $d_{nc-Si} = 4, 4.6$ и 5 нм, средняя концентрация эрбия в образцах составляла $\sim 10^{19}$ см⁻³. Для сравнительных экспериментов использовались приготовленные в тех же условиях однородные слои SiO₂:Er (без nc-Si), а также пленки SiO₂, содержащие кремниевые нанокристаллы (без Er).

В разделах 2.3 и 2.4 представлены: схема экспериментальной установки и методики, использованные при измерении спектров и кинетик ФЛ. В качестве источников возбуждающего излучения использовались импульсный N₂-лазер (энергия квантов: $h\nu_{ex} = 3.7$ эВ), квазинепрерывный лазер на парах меди ($h\nu_{ex} = 2.14 \div 2.43$ эВ) и непрерывный He-Ne лазер ($h\nu_{ex} = 1.96$ эВ). Возбуждаемый в образце сигнал ФЛ фокусировался на входной щели монохроматора МДР-12. Детектирование в ИК-области спектра (диапазон $700 \div 1700$ нм) осуществлялось при помощи InGaAs-фотодиода с предусилителем, для измерений в видимой области (спектральный диапазон $400 \div 900$ нм) использовался ФЭУ. Для получения кинетик ФЛ излучение непрерывных лазеров модулировалось с помощью механического прерывателя. Временной отклик системы при измерении кинетик ФЛ составлял 0.2 мс и 30 нс при использовании InGaAs-фотодиода и ФЭУ, соответственно. Эксперименты проводились в диапазоне температур $10 \div 300$ К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла DE-204N ARS.

Третья глава посвящена исследованию ФЛ ионов Er³⁺ в волноводных структурах Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si.

В разделе 3.1 рассматривается зависимость характеристик ФЛ от структурных особенностей образцов. В частности, исследованы низкотемпературные спектры ФЛ слоёв Si_{1-x}Ge_x:Er с различным содержанием германия. Обнаруженная полоса ФЛ в районе $1525 \div 1600$ нм обусловлена излучательными переходами между расщеплёнными уровнями энергии ⁴I_{13/2} и ⁴I_{15/2} ионов Er³⁺ (рис. 2). Из анализа полученных спектров ФЛ сделан вывод о присутствии двух типов центров эрбия в Si_{1-x}Ge_x:Er: в кристаллическом и

аморфном окружении [6]. Это подтверждается наличием двух компонент в кинетиках ФЛ, измеренных на длине волны главного максимума. Для всех образцов затухание ФЛ после импульсного возбуждения хорошо описывалось двухэкспоненциальной функцией:

$$I_{PL}(t) = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

На вставке к рис. 2 приведена кинетика ФЛ, измеренная на длине волны 1537 нм, соответствующей главному максимуму спектра, а также её аппроксимация по формуле (1). Значения времён τ_1 и τ_2 двух компонент кинетики ФЛ при $T=10$ К и низких уровнях возбуждения составляли $0.5 \div 0.9$ и

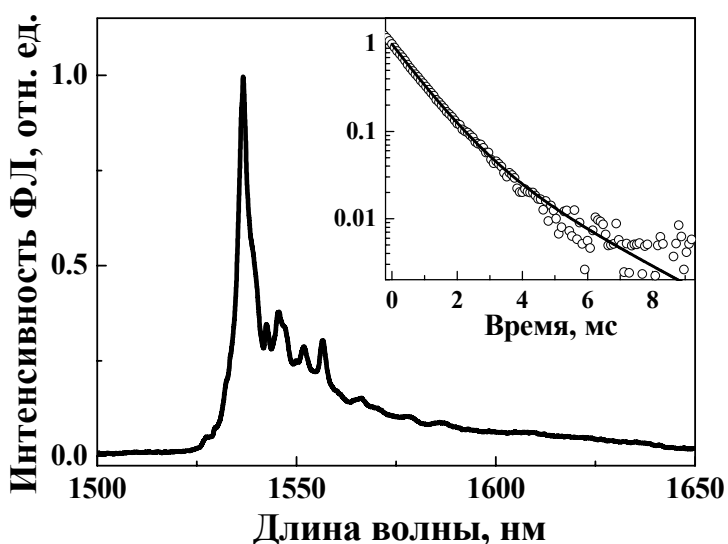


Рис. 2. Низкотемпературный спектр ФЛ образца $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ ($x = 28\%$). На вставке: кинетика ФЛ, измеренная на длине волны главного максимума (точки) и её аппроксимация (линия) по формуле (1). $h\nu_{ex} = 2.14 \div 2.43$ эВ, $T=10$ К.

$2 \div 3$ мс, соответственно. Более короткие времена жизни ФЛ предположительно соответствуют центрам эрбия в кристаллическом окружении (“быстрые” центры), в то время как длинные времена – центрам Er^{3+} в аморфной матрице (“медленные” центры). При этом количественной мерой доли соответствующих центров являются амплитуды A_1 и A_2 , которые при тех же условиях составляли $0.7 \div 0.9$ и $0.1 \div 0.3$, соответственно.

Раздел 3.2 посвящён изучению влияния температуры на ФЛ свойства структур с активным $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ слоем. Было обнаружено одновременное уменьшение интенсивности и времени жизни ФЛ ионов Er^{3+} при повышении температуры от 10 до 300 К. Это может быть объяснено процессами безызлучательной рекомбинации экситонов в полупроводниковой матрице, а также безызлучательной деактивацией эрбия посредством обратной передачи

энергии в матрицу.

В разделе 3.3 исследовано влияние интенсивной оптической накачки на характеристики ФЛ образцов $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$. Отсутствие заметного изменения спектра ФЛ при максимальных используемых значениях интенсивности возбуждения свидетельствовало о незначительности лазерно-индуцированного нагрева. Зависимость интенсивности эрбиевой ФЛ в максимуме спектра I_{PL} от интенсивности накачки I_{ex} хорошо аппроксимировалась функцией:

$$I_{PL}(I_{ex}) = \frac{abI_{ex}}{1 + bI_{ex} + c\sqrt{I_{ex}}}, \quad (2)$$

где a , b и c – некоторые коэффициенты. Зависимость типа (2) свидетельствует о

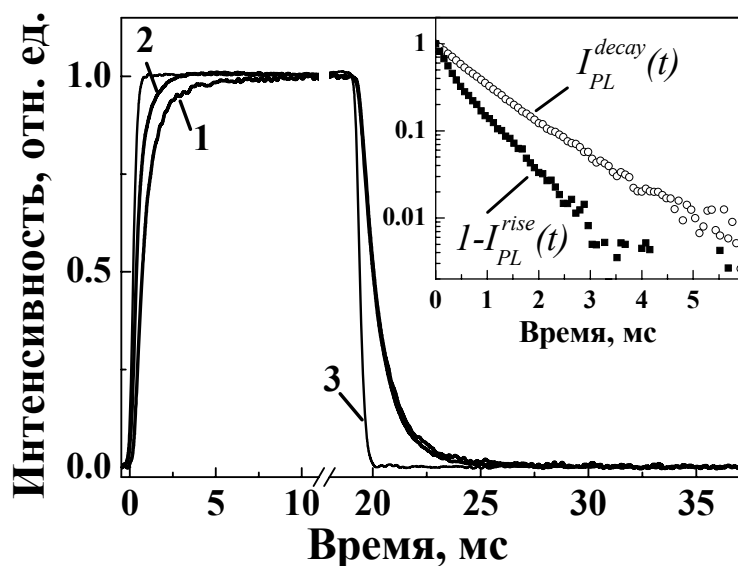


Рис. 3. Кинетики ФЛ образца $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ ($x = 28\%$), измеренные на длине волны 1537 нм при $I_{ex} = 0.005$ (кривая 1) и 0.2 (кривая 2) $\text{Вт}/\text{см}^2$, а также временной профиль возбуждающего излучения (кривая 3). $h\nu_{ex} = 2.14 \div 2.43$ эВ, $T = 10$ К. На вставке: нормированный фронт спада ФЛ (I_{PL}^{decay}), а также приведённый к виду обратной экспоненты нормированный фронт нарастания ФЛ ($I - I_{PL}^{rise}$). $I_{ex} = 0.2$ $\text{Вт}/\text{см}^2$.

Последующая аппроксимация фронтов спада ФЛ функцией (1) выявила укорочение времён жизни как “быстрых”, так и “медленных” эрбиевых центров

непрямом механизме возбуждения ионов Er^{3+} через электронную подсистему полупроводниковой матрицы при наличии конкурирующих процессов, таких как безызлучательная оже-рекомбинация [7].

Для изучения влияния интенсивности оптической накачки на времена жизни ФЛ ионов Er^{3+} и получения количественной информации об относительной концентрации возбуждённых ионов в исследуемых структурах были измерены кинетики ФЛ (рис. 3).

с увеличением интенсивности накачки. Этот эффект можно объяснить повышением вероятности безызлучательного оже-девозбуждения ионов Er^{3+} вследствие передачи энергии матрице. С другой стороны, с увеличением интенсивности возбуждения среднее время выхода интенсивности ФЛ на стационарное состояние укорачивалось и становилось значительно меньше времени спада ФЛ (рис. 3, вставка). Это объясняется увеличением темпа возбуждения ионов Er^{3+} с ростом накачки за счёт увеличения концентрации экситонов. Аппроксимация нормированных фронтов нарастания ФЛ зависимостью вида $I-I_{PL}(t)$, где $I_{PL}(t)$ – функция (1), позволила количественно оценить средние времена τ_1^{rise} и τ_2^{rise} нарастания ФЛ для “быстрых” и “медленных” центров эрбия, соответственно. На основании полученных из аппроксимации данных о временах нарастания и спада ФЛ была оценена относительная концентрация возбуждённых ионов Er^{3+} при различных интенсивностях накачки, что подробно рассматривается в следующем разделе.

В разделе 3.4 описывается феноменологическая модель, предложенная для оценки относительной концентрации возбуждённых ионов Er^{3+} , а также представлены результаты этих оценок для быстрых и медленных центров при различных интенсивностях оптической накачки в двух образцах $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}$ ($x = 10.1\%$ и $x = 28\%$), характеризующихся наибольшим выходом ФЛ. В основе предложенной модели лежит кинетическое уравнение, описывающее в первом приближении динамику населённости первого возбуждённого состояния Er^{3+} :

$$\frac{dN^*}{dt} = g(N_{Er} - N^*) - \frac{N^*}{\tau}, \quad (3)$$

где N^* – концентрация ионов Er^{3+} в возбужденном состоянии, N_{Er} – полная концентрация оптически активных ионов, τ – среднее время жизни ФЛ, g – вероятность возбуждения ионов через передачу энергии от полупроводниковой матрицы. Величина g зависит, вообще говоря, от многих параметров, в частности, от типа эрбиевого центра, температуры и величины I_{ex} . Учитывая наличие двух типов оптически активных центров эрбия в исследуемых образцах (со средними временами жизни ФЛ τ_1 и τ_2), уравнение (3) следует

записать для каждого из этих центров. Решение этих уравнений при условии $g = \text{const}$ (обоснование применимости данного условия приводится в главе 4) приводит к следующему выражению для стационарного значения относительной концентрации возбужденных ионов эрбия N^*/N_{Er} :

$$\frac{N_{1,2}^*}{N_{Er1,2}} = 1 - \frac{\tau_{1,2}^{rise}}{\tau_{1,2}}, \quad (4)$$

где $\tau_{1,2}^{rise} = (g + 1/\tau_{1,2})^{-1}$ – время нарастания сигнала ФЛ, зависящее от I_{ex} (индексы 1 и 2 отвечают “быстрым” и “медленным” центрам эрбия, соответственно). Таким образом, используя данные аппроксимации экспериментальных кинетик нарастания и спада ФЛ были получены соответствующие оценки значения N^*/N_{Er} в зависимости от интенсивности накачки.

Эти результаты для одного из образцов приведены на рис. 4. Видно, что при $I_{ex} > 0.05$ Вт/см² для “быстрых” центров отношение N^*/N_{Er} становится больше 0.5, что означает достижение инверсной населенности их энергетических уровней. Для “медленных” центров состояние инверсной

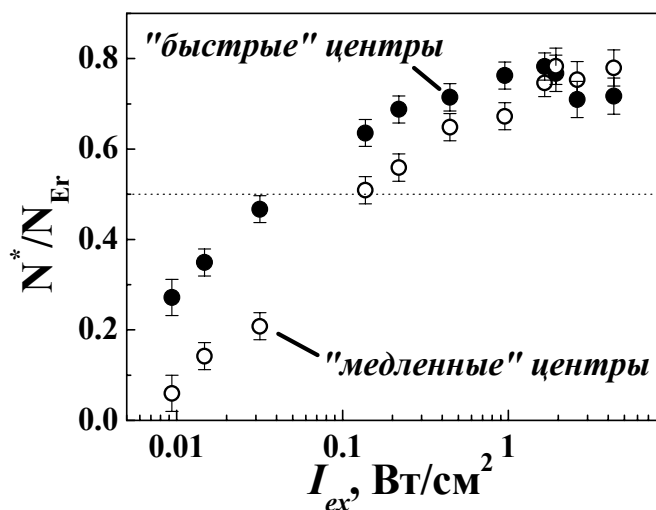


Рис. 4. Зависимости относительной концентрации ионов Er^{3+} в возбужденном состоянии $^4I_{13/2}$ по отношению к их концентрации в основном состоянии $^4I_{15/2}$ для быстрых и медленных эрбиевых центров в образце $Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si$ ($x = 28\%$) от интенсивности накачки. $h\nu_{ex} = 2.14 \div 2.43$ эВ, $T = 10$ К.

населенности уровней достигается при больших уровнях возбуждения. Для $I_{ex} \approx 1$ Вт/см² в возбужденном состоянии находится до 80% центров обоих типов. При дальнейшем росте интенсивности накачки наблюдалось некоторое уменьшение значения N^*/N_{Er} для “быстрых” центров, что вероятно вызвано влиянием нагрева при интенсивном оптическом возбуждении. В то же время “медленные” центры были менее

чувствительны к тепловым эффектам используемого лазерного возбуждения, что вполне объяснимо с учетом предположения о меньшей степени их связи с полупроводниковой матрицей.

В четвёртой главе проведено комплексное исследование характеристик ФЛ образцов nc-Si/SiO₂:Er.

Раздел 4.1 содержит данные о ФЛ свойствах нелегированных структур nc-Si/SiO₂. Образцы характеризовались достаточно интенсивной ФЛ с внешним квантовым выходом ~ 1 % при T=300 К. Спектр ФЛ представлял собой

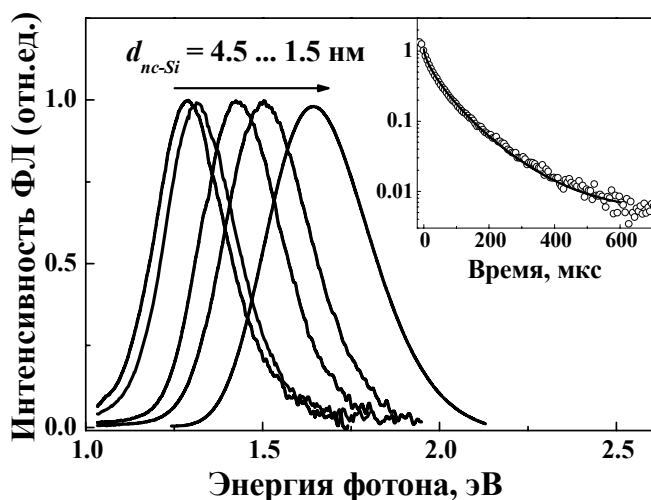


Рис. 5. Нормированные спектры ФЛ структур nc-Si/SiO₂ с различными размерами кремниевых нанокристаллов d_{nc-Si} . На вставке: характерная кинетика ФЛ и её аппроксимация по формуле (5). $h\nu_{ex} = 3.7$ эВ, T=300 К.

широкий пик с максимумом в области 1.2 ÷ 1.6 эВ, вызванный излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах. С уменьшением средних размеров нанокристаллов происходил сдвиг спектра ФЛ в коротковолновую область, что объясняется увеличением ширины запрещенной зоны nc-Si вследствие квантового размерного эффекта [4] (рис. 5). Увеличение ширины линии ФЛ на половине высоты от 0.23 до 0.34 эВ при уменьшении средних размеров нанокристаллов от 4.5 до 1.5 нм может быть объяснено возрастанием величины относительной флуктуации ширины запрещенной зоны nc-Si. Для всех образцов наблюдалась хорошая температурная стабильность ФЛ. При изменении температуры от 300 К до 10 К интенсивность ФЛ возросла в 2 раза, что обусловлено, по-видимому, подавлением безызлучательного канала рекомбинации экситонов. Зависимость ФЛ от времени не является моноэкспоненциальной, но хорошо

широкий пик с максимумом в области 1.2 ÷ 1.6 эВ, вызванный излучательной рекомбинацией экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах. С уменьшением средних размеров нанокристаллов происходил сдвиг спектра ФЛ в коротковолновую область, что объясняется увеличением ширины запрещенной зоны nc-Si вследствие квантового размерного эффекта [4] (рис. 5). Увеличение ширины линии ФЛ на половине

описывается “растянутой” экспонентой:

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp \left\{ - (t / \tau)^\beta \right\}, \quad (5)$$

где τ – среднее время жизни ФЛ, β – параметр неэкспоненциальности. Подобная форма кинетики (см. вставку к рис. 5) может объясняться как наличием дисперсии размеров и формы нанокристаллов, так и возможностью миграции экситонов между близкорасположенными nc-Si [8]. Анализ кинетик ФЛ показал, что время τ возрастало от десятков микросекунд до единиц миллисекунд при уменьшении температуры от 300 К до 10 К, что вызвано переходом экситонов в долгоживущее триплетное состояние. Уменьшение среднего времени жизни ФЛ от десятков до единиц микросекунд наблюдалось также при увеличении энергии квантов света от 1.5 до 2 эВ. Параметр неэкспоненциальности β оставался при этом равным ~ 0.5 .

Раздел 4.2 посвящён экспериментальному изучению ФЛ свойств легированных эрбием структур с кремниевыми нанокристаллами в матрице диоксида кремния. Исследуемые структуры nc-Si/SiO₂:Er характеризовались

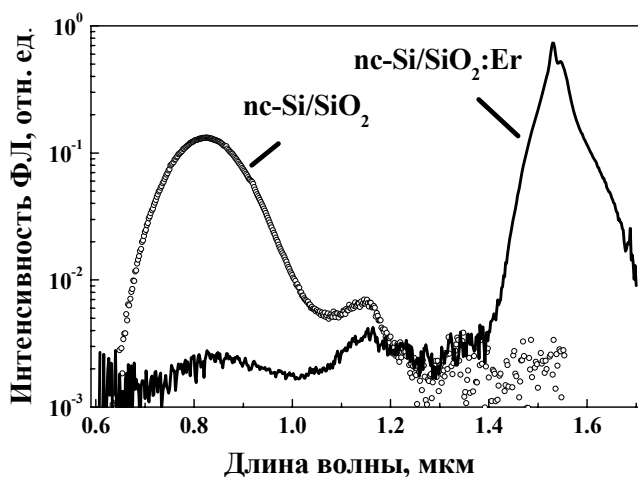


Рис. 6. Спектры ФЛ структур nc-Si/SiO₂ и nc-Si/SiO₂:Er. $h\nu_{ex} = 3.7$ эВ, $T=300$ К.

интенсивным узким пиком ФЛ на длине волны 1.53 мкм, в то время как экситонная полоса ФЛ была значительно подавлена по сравнению с нелегированными образцами (рис. 6). В то же время интенсивность ФЛ на 1.53 мкм в слоях аморфного диоксида кремния, легированного эрбием (a-SiO₂:Er) была на 2÷3 порядка

меньше. Этот факт хорошо объясняется процессом возбуждения ионов Er³⁺ посредством передачи энергии от экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах [9]. Последние при этом являются эффективными сенсбилизаторами ФЛ ионов Er³⁺ по механизму диполь–дипольного

взаимодействия (механизм Фёрстера). Пик в районе 1.53 мкм является следствием излучательных переходов между первым возбуждённым $^4I_{13/2}$ и основным $^4I_{15/2}$ состояниями иона Er^{3+} . Его форма характерна для ионов в аморфной матрице, что указывает на преимущественное расположение оптически активных центров Er^{3+} в окружающем nc-Si диоксиде кремния.

Было обнаружено, что с увеличением d_{nc-Si} происходило уширение спектра эрбиевой ФЛ. В то же время наименьшей шириной спектра ФЛ обладали образцы однородных слоёв a-SiO₂:Er. Данный эффект объяснён добавочным расщеплением уровней ионов Er^{3+} , вызванным флуктуациями локальных электрических полей в областях с различными значениями диэлектрической проницаемости. Выполненный расчёт энергий штарковского расщепления уровней Er^{3+} в зависимости от расстояния иона до границы nc-Si/SiO₂ подтвердил высказанную гипотезу.

Исследуемые образцы nc-Si/SiO₂:Er характеризуются весьма слабой температурной зависимостью ФЛ: полный выход ФЛ, представляющий собой интеграл интенсивности в спектральном диапазоне от 1450 до 1700 нм, увеличивается в 2 раза при уменьшении температуры от 300 до 10 К, в то время как интенсивность ФЛ на 1.53 мкм возрастает в 3 раза.

Кинетики ФЛ образцов nc-Si/SiO₂:Er, измеренные на длине волны главного максимума эрбиевого спектра (1535 нм), хорошо аппроксимировались функцией вида (5) с характерным временем $\tau \sim 3$ мс и параметром $\beta \approx 0.9$. Отличие β от 1 указывает на распределение времён жизни ионов Er^{3+} , что вероятно обусловлено их взаимодействием с nc-Si. Было обнаружено, что среднее время жизни ФЛ укорачивается с увеличением размеров nc-Si. Этот эффект объясняется, с одной стороны, упоминавшимся выше воздействием дополнительных электрических полей на энергетические уровни Er^{3+} , а с другой – возрастанием вероятности безызлучательного девозбуждения ионов при увеличении d_{nc-Si} .

Понижение температуры приводило к росту времени жизни эрбиевой ФЛ для всех исследуемых образцов, что обусловлено уменьшением вероятности

безызлучательной деактивации ионов вследствие обратной передачи энергии к твердотельной матрице. Установлено, что интенсивная оптическая накачка приводила к сублинейной зависимости интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} и сокращению времени их жизни. Одновременно наблюдался сверхлинейный рост интенсивности экситонной ФЛ с ростом интенсивности оптического возбуждения. Полученные результаты объяснены процессами обмена энергией между экситонами в nc-Si и окружающими их ионами Er^{3+} в условиях перевода большей части ионов в возбужденной состоянии. Соответствующий количественный анализ выполнен в следующем разделе.

В разделе 4.3 рассматривается феноменологическая модель связанной системы, в которой осуществляется передача энергии от экситонов в кремниевых нанокристаллах к ионам Er^{3+} , расположенным в окружающем SiO_2 . Для описания процессов поглощения и релаксации энергии использовалась следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn^*}{dt} = n_0 \cdot \sigma \cdot \phi - \frac{n^*}{\tau_0} - \gamma \cdot n^* \cdot N_0 \\ \frac{dN^*}{dt} = \gamma \cdot n^* \cdot N_0 - \frac{N^*}{\tau_1} \\ n = n_0 + n^* \\ N_{Er} = N_0 + N^* \end{cases} \quad (6)$$

где n_0 и n^* – концентрация нанокристаллов, содержащих 0 и 1 экситон, или, другими словами, находящихся в основном и возбужденном состояниях, соответственно, n – общая концентрация нанокристаллов, N_0 и N^* – концентрация ионов эрбия, находящихся в основном и возбужденном состояниях, соответственно, N_{Er} – общая концентрация оптически активных ионов Er^{3+} , τ_0 – время жизни экситона, τ_1 – время жизни иона Er^{3+} в возбужденном состоянии, σ – сечение поглощения фотона нанокристаллом, γ – коэффициент связи, ϕ – плотность потока фотонов накачки. Показано, что модель хорошо описывает экспериментальные кинетики ФЛ, а также позволяет объяснить наблюдаемый в наших экспериментах сверхлинейный рост

интенсивности экситонной ФЛ в зависимости от накачки при наличии ионов эрбия (акцепторов энергии). Численный расчёт с использованием системы (6) позволяет обозначить границы применимости формулы (4): точное значение N^*/N_{Er} , полученное численным методом, будет незначительно отличаться от приближённого, полученного по формуле (6), в том случае, если $\tau_0 \ll \tau_l$. Это условие реализуется для образцов nc-Si/SiO₂:Er при комнатных температурах, поскольку характерное время жизни экситонов при этом не превышает десятков микросекунд. Кроме того, в работе показывается, что данное условие справедливо также для Si_{1-x}Ge_x:Er слоёв, поскольку τ_0 в таких структурах даже при низких температурах много меньше времени жизни ФЛ ионов Er³⁺.

Анализ зависимостей времён нарастания и спада ФЛ структур nc-Si/SiO₂:Er

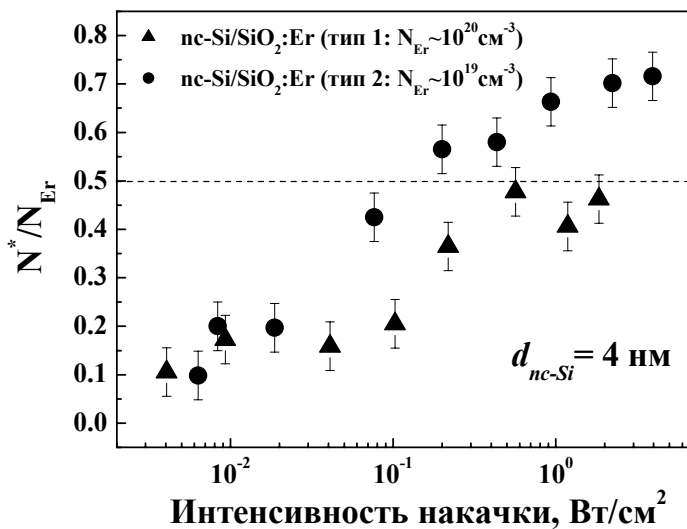


Рис. 7. Зависимости относительной концентрации возбужденных ионов Er³⁺ в образцах nc-Si/SiO₂:Er (тип 1 и 2) от интенсивности накачки. $h\nu_{ex} = 2.14 \div 2.43$ эВ, T = 300 К. Пунктирная линия соответствует значению $N^*/N_{Er} = 0.5$ – достижение инверсной населенности уровней эрбия.

от интенсивности накачки показал, что инверсная населенность ($N_{Er}^*/N_{Er} > 0.5$) в образцах nc-Si/SiO₂:Er типа 2 достигается при интенсивностях возбуждения видимым светом с $I_{ex} > 0.1$ Вт/см² (рис. 7). В случае образцов nc-Si/SiO₂:Er типа 1 для достижения инверсной населенности требовалась более мощная накачка вследствие больших N_{Er} . Поскольку инверсная населённость в исследуемых

структурах nc-Si/SiO₂:Er достигалась при комнатной температуре, полученные результаты могут представлять практический интерес для разработки оптических усилителей и светоизлучающих устройств на основе кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе изучены ФЛ свойства ионов эрбия, находящихся в слоях твёрдых растворов кремний-германия и в структурах с кремниевыми нанокристаллами. Были получены следующие основные результаты:

1. На основании исследования ФЛ твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ обнаружены два основных вида оптически активных центров Er^{3+} , интенсивность и времена жизни ФЛ которых зависят от концентрации германия, температуры и интенсивности возбуждения. Полученные результаты объясняются в рамках модели, предполагающей возбуждение и девозбуждение ионов при взаимодействии с электронной подсистемой матрицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.
2. На основании анализа кинетик нарастания и спада ФЛ ионов эрбия в слоях $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ при интенсивной оптической накачке показана возможность достижения инверсной населенности уровней энергии ионов Er^{3+} посредством передачи энергии электронного возбуждения от матрицы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.
3. Обнаружено увеличение ширины спектра и укорочение времени жизни ФЛ ионов эрбия в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ при увеличении размеров кремниевых нанокристаллов от 1.5 до 4.5 нм, что объясняется влиянием неоднородных электрических полей на границах nc-Si/SiO_2 на состояния ионов Er^{3+} .
4. Обнаружено, что с ростом интенсивности оптического возбуждения в структурах $\text{nc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ происходит укорочение времени жизни ФЛ ионов Er^{3+} , что объясняется как безызлучательной оже-деактивацией ионов вследствие обратного переноса энергии к кремниевым нанокристаллам, так и возможным вкладом вынужденных оптических переходов.

5. Предложена феноменологическая модель, объясняющая наблюдаемый сверхлинейный рост интенсивности ФЛ экситонов в нанокристаллах Si при наличии акцепторов энергии – ионов Er^{3+} , а также подтверждающая правомерность использования решения приближенного кинетического уравнения для расчетов относительной концентрации возбужденных ионов Er^{3+} в структурах nc-Si/SiO₂:Er и Si_{1-x}Ge_x:Er.
6. Установлено, что в образцах nc-Si/SiO₂:Er при интенсивной оптической накачке может достигаться инверсная населенность уровней энергии ионов Er^{3+} посредством переноса энергии от экситонов, локализованных в кремниевых нанокристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. Canham, Gaining light from silicon // *Nature*, 2000, v. **408**, p. 411- 412.
- [2] A. Polman, Erbium implanted thin film photonic materials // *J. Appl. Phys.*, 1997, v. **82**, pp. 1-39.
- [3] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, Ю.Н. Дроздов, Гетероэпитаксиальные структуры Si_{1-x}Ge_x/Si (100), полученные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией кремния в среде GeH₄ // *Изв. РАН Сер. физ.*, 2001, т. **65**, с. 203.
- [4] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Bläsing, Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, v. **80**, pp. 661-663.
- [5] S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi, Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime // *Phys. Rev. B*, 2000, v. **62**, pp. 16820-16825.
- [6] H. Przybylinska, W. Yantsch, Yu. Suprin-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmeshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy, Optically active erbium centers in silicon // *Phys. Rev. B*, 1996, v. **54**, pp. 2532-2547.
- [7] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, L.C. Kimerling, Electroluminescence of erbium-doped silicon // *Phys. Rev. B*, 1996, v. **54**, pp. 17603-17615.
- [8] R. Chen, Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids // *J. Lumin.*, 2003, v. **102–103**, pp. 510-518.
- [9] M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzava, S. Hayashi, K. Yamamoto, 1.54 μm photoluminescence of Er^{3+} doped into SiO₂ films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er^{3+} // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, v. **71**, pp. 1198-1200.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. V.Yu. Timoshenko, M.G. Lisachenko, O.A. Shalygina, B.V. Kamenev, D.M. Zhigunov, S.A. Teterukov, P.K. Kashkarov, J. Heitmann, M. Zacharias, Comparative Study of Photoluminescence of Undoped and Erbium-Doped Size-Controlled Nanocrystalline Si/SiO₂ Multilayered Structures // J. Appl. Phys., 2004, v. **96**, n. 4, pp. 2254-2260.
2. В.Ю. Тимошенко, О.А. Шалыгина, М.Г. Лисаченко, Д.М. Жигунов, С.А. Тетеруков, П.К. Кашкаров, D. Kovalev, M. Zacharias, K. Imakita, M. Fujii, Люминесценция ионов эрбия в слоях кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния при сильном оптическом возбуждении // ФТТ, 2005, т. **47**, вып. 1, с. 116-119.
3. С.А. Тетеруков, М.Г. Лисаченко, О.А. Шалыгина, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Влияние неоднородностей диэлектрической проницаемости твердотельной матрицы на ширину спектра люминесценции ионов эрбия // ФТТ, 2005, т. **47**, вып. 1, с. 102-104.
4. О.А. Шалыгина, Д.М. Жигунов, М.Г. Лисаченко, С.А. Тетеруков, Д.А. Сапун, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Структуры кремниевых нанокристаллов с примесью эрбия и их возможные применения в светоизлучающих оптоэлектронных устройствах // Вестник МГУ, Серия 3, Физика. Астрономия, 2005, № 1, с. 27-34.
5. М.В. Степихова, Д.М. Жигунов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Тимошенко, Л.В. Красильникова, В.Ю. Чалков, С.П. Светлов, О.А. Шалыгина, П.К. Кашкаров, З.Ф. Красильник, Инверсная населенность уровней энергии ионов эрбия при передаче возбуждения от полупроводниковой матрицы в структурах на основе кремния/германия // Письма в ЖЭТФ, 2005, т. **81**, вып. 10, с. 614-617.
6. P.K. Kashkarov, O.A. Shalygina, D.M. Zhigunov, D.A. Sapun, S.A. Teterukov, V.Yu. Timoshenko, J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, K. Imakita, M. Fujii, Sh. Hayashi, Light emission from erbium-doped nanocrystalline silicon/silicon dioxide layers under strong optical excitation // Proceedings SPIE, 2005, v. **5850**, pp. 20-24.
7. S.A. Teterukov, M.G. Lisachenko, D.M. Zhigunov, O.A. Shalygina, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, Effect of dielectric function inhomogeneities on spectral width of Er ion luminescence in structures of Si nanocrystals // Phys. Status Solidi (b), 2005, v. **242**, issue 15, pp. 3177-3181.
8. M. Stepikhova, L. Krasil'nikova, Z. Krasil'nik, V. Shengurov, V. Chalkov, S. Svetlov, D. Zhigunov, V. Timoshenko, O. Shalygina, P. Kashkarov, Si/SiGe:Er/Si Structures for Laser Realization: Theoretical Analysis and Luminescent Studies", Journal of Crystal Growth, 2006, v. **288**, issue 1, pp. 65-69.
9. 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, Observation of the population inversion of erbium ion states in Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si structures under optical excitation // Optical Materials, 2006, v. **28**, pp. 893-896.
10. Д.М. Жигунов, О.А. Шалыгина, С.А. Тетеруков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, M. Zacharias, Особенности фотолюминесценции ионов эрбия в структурах с кремниевыми нанокристаллами // ФТП, 2006, т. **40** (в печати).