

УДК 538.958

## СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ С ПРИМЕСЬЮ ЭРБИЯ И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ В СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

О. А. Шалыгина, Д. М. Жигунов, М. Г. Лисаченко, С. А. Тетеруков,  
Д. А. Сапун, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: olga@vega.phys.msu.ru

Исследования фотолюминесцентных свойств ансамблей кремниевых нанокристаллов до и после добавления в них примеси эрбия показывают, что энергия оптического возбуждения нанокристаллов практически полностью передается к ионам  $\text{Er}^{3+}$  с последующим высвечиванием на длине волны 1.5 мкм. При интенсивной оптической накачке достигается инверсная населенность уровней энергии ионов. Обсуждается возможность использования исследуемых структур в интегрированных с кремниевой технологией лазерах и оптических усилителях.

### Введение

Одной из актуальных задач современной физики полупроводников и полупроводниковой технологии является исследование новых материалов, основанных на кремнии и обладающих высокой эффективностью эмиссии света при оптическом или электрическом возбуждении. Как известно, кристаллический кремний (*c*-Si), являющийся в настоящее время базовым материалом для полупроводниковой электроники, характеризуется непрямой запрещенной зоной, и вследствие этого эффективность межзонной излучательной рекомбинации в *c*-Si достаточно мала. В качестве путей повышения выхода люминесценции используют ряд подходов, в частности 1) формирование нанокристаллов и 2) введение примесей-активаторов люминесценции, таких как ионы редкоземельных металлов. Среди последних наибольший интерес представляют ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , излучательные переходы во внутренней *4f*-оболочке которых дают свечение на длине волны 1.5 мкм, что соответствует максимуму пропускания кварцевых волоконно-оптических линий связи [1, 2].

Для достижения высокой эффективности эмиссии света весьма перспективными представляются легированные Er слои  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x \leq 2$ ), содержащие кремниевые нанокристаллы (*nc*-Si). Необходимо отметить, что хотя длина волны эрбиевой люминесценции практически не зависит от природы матрицы вследствие экранировки *4f*-оболочки внешними электронными оболочками, эффективностью возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  можно управлять, меняя свойства матрицы, например ширину ее запрещенной зоны и/или плотность электронных состояний дефектов и примесей в ней [1, 2]. Это легко достигается в *nc*-Si-структурах, поскольку ширина запрещенной зоны нанокристаллов может быть управляема при изменении их размеров [3–6]. Помимо этого в *nc*-Si одновременно могут реализоваться как хорошая локализация носителей заряда в малых

пространственных областях вблизи ионов  $\text{Er}^{3+}$ , так и достаточно большие (сотни микросекунд) времена жизни электронного возбуждения [5, 6]. В этом случае энергия, освобождаемая при рекомбинации фотовозбужденной электрон-дырочной пары, может эффективно передаваться иону  $\text{Er}^{3+}$ . Указанное явление было обнаружено в работе [7], где наблюдалась интенсивная и стабильная фотолюминесценция (ФЛ) ионов  $\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре для слоев  $\text{SiO}_2:\text{Er}$  с включением *nc*-Si, полученных методом напыления из твердотельных мишеней в высокочастотном разряде с последующим высокотемпературным отжигом. Сходные результаты были также получены для *nc*-Si/ $\text{SiO}_2:\text{Er}$  структур, сформированных методом плазменного осаждения (PECVD) [8] или полученных ионной имплантацией с последующим термическим отжигом [9, 10]. Было установлено, что эффективность эрбиевой ФЛ и ее времена жизни сильно зависят от технологии получения *nc*-Si/ $\text{SiO}_2$  структур, а также от размеров *nc*-Si. В этой связи перспективными представляются слои квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в многослойных *nc*-Si/ $\text{SiO}_2$  структурах, характеризующихся высокой степенью контролируемости размеров нанокристаллов и расстояний между ними [11–13]. В серии наших недавних работ было показано, что электронное возбуждение в таких структурах может практически полностью передаваться от *nc*-Si к расположенным в окружающем оксиде ионам  $\text{Er}^{3+}$  с последующим высвечиванием в области 1.5 мкм [14–17]. Эффективность возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  увеличивается с ростом энергии квантов накачки и уменьшением размеров *nc*-Si [16, 17].

Необходимо подчеркнуть преимущества структур *nc*-Si/ $\text{SiO}_2:\text{Er}$  по сравнению с легированными эрбием однородными диэлектрическими средами, например стеклами. Во-первых, для возбуждения эрбиевой ФЛ в *nc*-Si/ $\text{SiO}_2:\text{Er}$  может быть использован свет с энергией фотонов в широком спектральном интервале ( $E_{\text{ex}} > 1.2$  эВ) [7, 14–18]. При этом

эффективное сечение возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  на порядки больше, чем при резонансном возбуждении ионов в прозрачных матрицах [10, 19]. Это связано с тем, что в поглощение вовлечены электронные состояния  $nc\text{-Si}$ , концентрация которых может быть достаточно велика. Кроме того, в специально подготовленных  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  структурах возможна также реализация электролюминесцентного режима [20]. Преимуществом  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  по сравнению, например, с  $c\text{-Si}:\text{Er}$ , является весьма слабая температурная зависимость эрбиевой фото- и электролюминесценции, что сближает данный материал с  $a\text{-Si}(\text{H},\text{O}):\text{Er}$  [21]. Все это открывает потенциальные возможности по использованию слоев  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  в излучающих устройствах и оптических усилителях, интегрированных с кремниевой технологией.

Предполагается, что в структурах  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  оптически активные ионы  $\text{Er}^{3+}$  в основном локализованы в  $\text{SiO}_2$  [7, 10, 14–17]. При этом их возбуждение происходит вследствие кулоновского взаимодействия с экситонами в близкорасположенных кремниевых нанокристаллах, как схематично показано на рис. 1 из работы [10]. Детали механизма взаимодействия в настоящее время еще находятся в стадии обсуждения. В частности, рассматривается возможность диполь-дипольного взаимодействия по механизму Фёрстера [13, 14]. В то же время, как отмечалось в работе [22], механизм возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  может быть также обусловлен короткодействующим оже-процессом, который ранее был предложен для объяснения возбуждения эрбиевой люминесценции в  $a\text{-Si}(\text{H},\text{O}):\text{Er}$  [21]. Как было показано в работе [23], в процесс передачи энергии от  $nc\text{-Si}$  к  $\text{Er}^{3+}$  могут быть вовлечены фононы кремниевых нанокристаллов, участие которых, по-видимому, необходимо для выполнения закона сохранения квазиимпульса при аннигиляции экситонов.

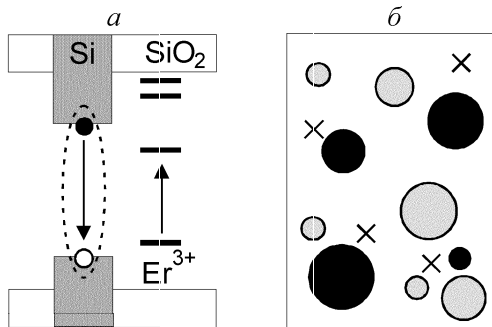


Рис. 1. Схематическое изображение механизма возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  (а) в  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  структуре (б), где крестиками и темными кружками условно показаны места локализации ионов и кремниевых нанокристаллов соответственно [10]

Ниже будут приведены результаты по исследованию спектров и кинетик ФЛ структур  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$ , которые демонстрируют перспективность последних для практических применений. Также будут проанализированы физические механизмы возбуждения и девозбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в

системах с полупроводниковыми нанокристаллами и показана возможность достижения инверсной населенности электронных состояний редкоземельных ионов в таких структурах.

### Исследуемые образцы и их ФЛ при комнатной температуре

Образцы структур  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$  были приготовлены двумя методами, а именно: 1) реактивным распылением мишени  $\text{SiO}$  в вакууме или при определенном давлении  $\text{O}_2$ , при этом на подложку  $c\text{-Si}$  последовательно наносились слои  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$  [11] (серия 1) и 2) одновременным распылением твердотельных мишеней  $c\text{-Si}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в плазме высокочастотного разряда [7] (серия 2). Образцы были подвергнуты термическому отжигу, в результате которого были сформированы кремниевые нанокристаллы. Для различных образцов размеры нанокристаллов  $d$  были в диапазоне от 1.5 до 5 нм с точностью  $\delta d = 0.2\text{--}0.5$  нм. В часть образцов серии 1 были имплантированы ионы  $\text{Er}^{3+}$  с дозами порядка  $5 \cdot 10^{14}$ , или  $2 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$ , что дало среднюю концентрацию ионов  $N_{\text{Er}}$  порядка  $2 \cdot 10^{19}$ , или  $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$  соответственно. Образцы серии 2 содержали 0.1 ат.%  $\text{Er}$  ( $N_{\text{Er}} \sim 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ ). Толщины слоев составляли 0.1–0.3 мкм (серия 1) и  $\sim 1$  мкм (серия 2). Детали методов формирования и структурных свойств образцов серий 1 и 2 изложены в работах [11–13] и [7, 18] соответственно.

Нелегированные эрбием структуры  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$  характеризовались интенсивной и стабильной ФЛ при  $T = 300$  К. Квантовый выход ФЛ при возбуждении УФ светом достигал 1% и был максимален для образцов с размерами кремниевых нанокристаллов  $d = 2\text{--}3$  нм. На рис. 2 показаны нормированные спектры ФЛ для нелегированных образцов с различными  $d$ . Видно, что с уменьшением  $d$  происходит сдвиг максимума полосы ФЛ в сторону больших энергий квантов. Такой сдвиг обычно связывают с ростом ширины запрещенной зоны в нанокристаллах вследствие квантового размерного эффекта, а саму полосу приписывают излучательной рекомбинации экситонов в  $nc\text{-Si}$  [4–6]. Спектры ФЛ обладают достаточно большой шириной полосы, величина которой на половине высоты возрастает с 0.23 до 0.34 эВ при уменьшении средних размеров нанокристаллов с 4.5 до 1.5 нм. Уширение спектра ФЛ с уменьшением  $d$ , вероятно, связано с возрастанием величины флуктуаций ширины запрещенной зоны нанокристаллов при увеличении параметра  $\delta d/d$ . Дополнительными источниками уширения полосы экситонной ФЛ в  $nc\text{-Si}$  могут, на наш взгляд, являться взаимодействие экситонов с фононами кремния и окружающего  $\text{SiO}_2$ , а также захват на локализованные состояния на границе  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Действительно, даже для изолированных кремниевых квантовых точек в матрице  $\text{SiO}_2$  наблюдаются полосы ФЛ шириной до 0.15 эВ [24].

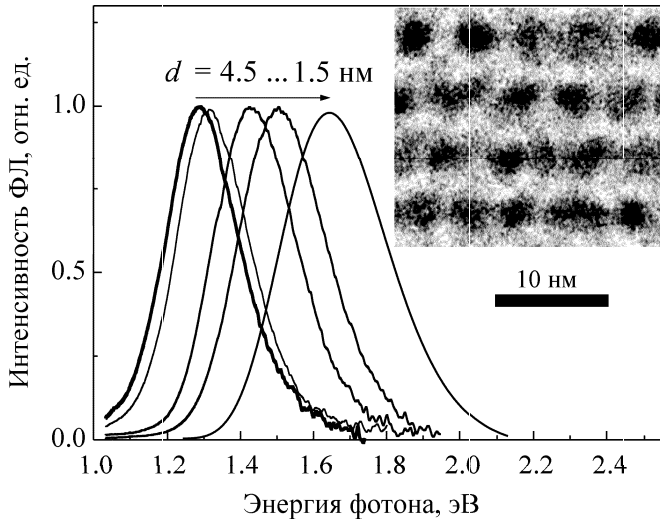


Рис. 2. Спектры ФЛ нелегированных образцов *nc*-Si/SiO<sub>2</sub> серии 1 с различными средними размерами нанокристаллов *d*.  $E_{ex} = 3.7$  эВ,  $T = 300$  К. Вставка: снимок поперечного сечения структуры с  $d = 3.5$  нм в просвечивающем микроскопе [16]

Внедрение в исследуемые образцы ионов  $Er^{3+}$  приводило к подавлению их экситонной ФЛ и появлению интенсивной полосы ФЛ в области 1.5 мкм (0.8 эВ), характерной для внутрицентровых переходов  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в  $Er^{3+}$  (рис. 3). В то же время эффективность эрбиевой ФЛ в контрольных образцах однородного  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>:Er при используемом возбуждении была на 2–3 порядка меньше. Таким образом, можно сделать вывод о том, что возбуждение ионов  $Er^{3+}$  в исследуемых структурах происходит в результате переноса энергии от экситонов в *nc*-Si (см. рис. 1).

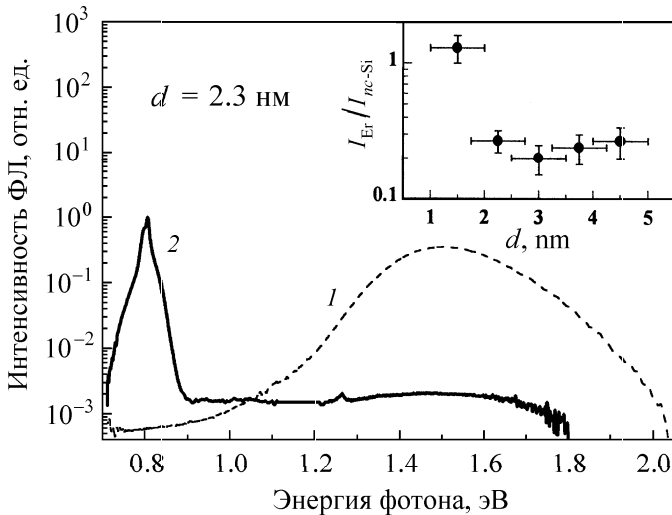


Рис. 3. Спектры ФЛ нелегированных (1) и легированных Er с  $N_{Er} \sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup> образцов серии 1 с  $d = 2.3$  нм. Вставка: зависимость отношения интегральных интенсивностей ФЛ  $Er^{3+}$  в легированных образцах и экситонной ФЛ в нелегированных структурах от размеров нанокристаллов.  $E_{ex} = 3.7$  эВ,  $T = 300$  К [25]

Количественной характеристикой эффективности передачи энергии от экситонов в *nc*-Si к ионам  $Er^{3+}$  может служить отношение полного (интегрального

по спектру) выхода эрбиевой ФЛ к аналогичной величине для экситонной ФЛ, т. е. отношение  $I_{Er}/I_{nc}$ , где

$$I_{Er} = \int_{0.75}^{0.9} I(h\nu) d(h\nu), \quad I_{nc} = \int_{1.1}^{2.1} I(h\nu) d(h\nu). \quad (1)$$

Пределы интегрирования в соотношениях (1) выражены в единицах эВ и определяются спектральными областями эрбиевой и экситонной полос ФЛ.

На вставке рис. 3 представлена зависимость отношения  $I_{Er}/I_{nc}$  от размера нанокристаллов. Видно, что это отношение составляет 0.2–0.3 для структур с  $d = 2.3$ –4.5 нм и превышает единицу для  $d = 1.5$  нм. В последнем случае число фотонов, излучаемых образцом *nc*-Si/SiO<sub>2</sub>:Er, почти в два раза превышает число фотонов, излучаемых нелегированной структурой. Этот факт указывает на подавление канала безызлучательной рекомбинации в *nc*-Si вследствие конкуренции с процессом передачи оптического возбуждения к ионам  $Er^{3+}$ . Такой процесс более вероятен в образцах с малыми размерами нанокристаллов в связи с ростом неопределенности квазиимпульса носителей заряда [23]. Действительно, в *nc*-Si/SiO<sub>2</sub>:Er структурах серий 1 и 2 с относительно невысокой концентрацией эрбия ( $N_{Er} \leq 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), когда на один кремниевый нанокристалл приходится менее одного иона, эффективность возбуждения эрбиевой ФЛ возрастала при использовании более высокоэнергетичных квантов оптической накачки [15, 16].

Спектры эрбиевой ФЛ образцов серии 1 с различными размерами *nc*-Si представлены на рис. 4. Видно, что при уменьшении размеров *nc*-Si происходит как рост интенсивности ФЛ, так и некоторое сужение ее линии. В результате интегрированная по спектру интенсивность ФЛ зависит слабее от  $d$ , чем интенсивность в пике. Наблюдаемое уширение полосы эрбиевой ФЛ в образцах с большими  $d$  может

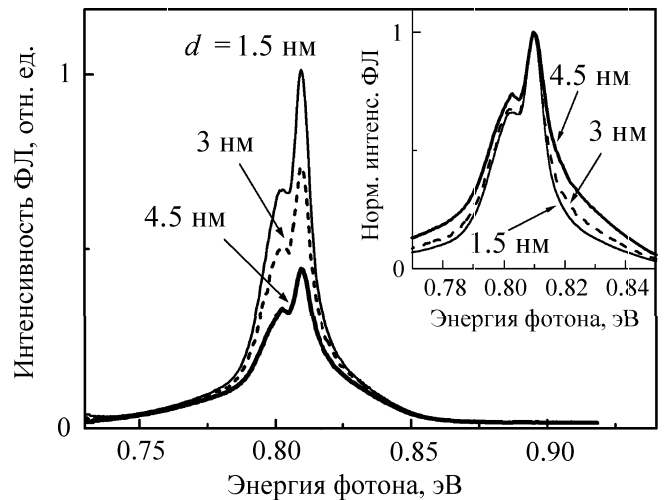


Рис. 4. Спектры эрбиевой полосы ФЛ образцов *nc*-Si/SiO<sub>2</sub>:Er серии 1 с различными размерами нанокристаллов  $d$ . Вставка показывает нормированные спектры.  $E_{ex} = 3.7$  эВ,  $T = 300$  К. Из работ [14, 17]

быть связано с дополнительным возмущением ионов  $\text{Er}^{3+}$  на границах  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  [17, 26]. Выполненные нами расчеты эффектов неоднородного штарковского уширения в таких структурах, возникающих вследствие неоднородности диэлектрической проницаемости, хорошо согласуются с данными эксперимента [26].

### Температурная зависимость свечения

На рис. 5 представлены спектры ФЛ образцов  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  при различных температурах. Видно, что с уменьшением температуры от 300 до 10 К интегральная интенсивность ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  растет в два раза, а сама линия сужается за счет уменьшения вклада высокочастотной части спектра. Интенсивность экситонной ФЛ увеличивается при этом в три раза. Интенсивность узкой линии на 1.26 эВ, соответствующей переходам в ионах  $\text{Er}^{3+}$  со 2-го возбужденного состояния  $^4I_{11/2}$  на основное  $^4I_{15/2}$ , также возрастает с понижением температуры. Спектр остаточной низкотемпературной ФЛ экситонов в  $nc\text{-Si}$  (вставка на рис. 5) содержит ряд особенностей, обозначенных пунктирными линиями и отстоящих на 64 мэВ (энергия оптического фонана в  $\Gamma$ -точке в  $c\text{-Si}$ ) от энергетических положений переходов со 2-го (1.26 эВ) и 3-го (1.53 эВ) возбужденных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$  на его основной уровень. Наблюдаемые особенности, вероятно, связаны с процессами диполь-дипольного (механизм Фёрстера) переноса энергии от  $nc\text{-Si}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$ , сопровождающимися эмиссией и поглощением фононов в  $nc\text{-Si}$  [23].

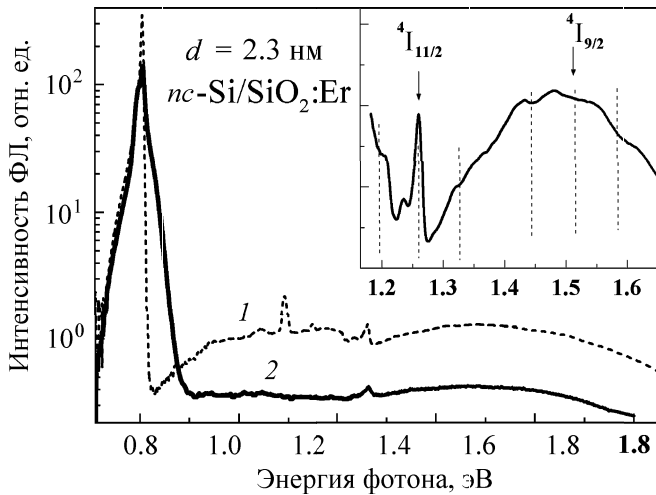


Рис. 5. Спектры ФЛ образца  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  серии 1 при  $T = 10$  К (1) и  $T = 300$  К (2). На вставке: высокочастотная область спектра при  $T = 10$  К. Стрелками показаны энергии переходов  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  в  $\text{Er}^{3+}$ , пунктирными линиями — особенности, связанные с переносом энергии с участием фононов. Из работ [17, 24]

Как видно из сравнения данных рис. 3 и рис. 5, вклад связанных с фононами спектральных провалов составляет менее 0.1 % от общего уровня подавления экситонной ФЛ при внедрении ионов

$\text{Er}^{3+}$ . Это указывает на наличие гораздо более сильного механизма переноса энергии, например резонансного кулоновского взаимодействия между экситонами в  $nc\text{-Si}$  и близкорасположенными в  $\text{SiO}_2$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ . При таком взаимодействии, реализуемом, по-видимому, посредством механизма Фёрстера–Декстера (т.е. мультиполь-мультипольного взаимодействия [27]) или оже-процесса [22], первоначально могут населяться 2-е и более высокие возбужденные состояния  $\text{Er}^{3+}$ , для которых интеграл перекрытия со спектром свечения экситонов в  $nc\text{-Si}$  максимален [17]. Затем происходит безызлучательная релаксация на 1-е возбужденное состояние с последующим излучательным переходом (0.8 эВ) на основной уровень  $\text{Er}^{3+}$ .

Обсудим температурные зависимости эффективности ФЛ в исследуемых образцах. На рис. 6 приведены значения интегралов  $I_{\text{Er}}$  и  $I_{nc}$  в зависимости от обратной температуры. Видно, что понижение температуры от 300 до 60 К приводит к росту (в 2–3 раза) выхода ФЛ как для нелегированных, так и легированных эрбием образцов. Интересным является тот факт, что в данном температурном интервале обе полосы ФЛ ведут себя похожим образом. По-видимому, при понижении температуры происходит подавление безызлучательного канала рекомбинации электрон-дырочных пар на дефектах (например, оборванных связях кремния). Это приводит к возрастанию концентрации экситонов, а следовательно, к росту выхода экситонной ФЛ в нелегированных образцах и к повышению темпа возбуждения  $\text{Er}^{3+}$  при взаимодействии с экситонами в легированных эрбием структурах. Отметим, что температурная зависимость экситонной ФЛ является более сильной для легированных (зависимость 2), чем для нелегированных (зависимость 1) структур. Данный результат вполне понятен, если принять во внимание, что не все радиационные дефекты могли быть удалены в результате послеимплантационного отжига.

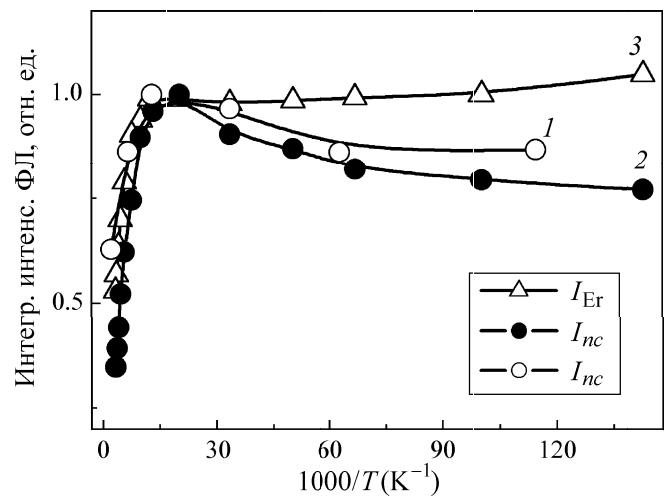


Рис. 6. Зависимости интегральных по спектру интенсивностей ФЛ кремниевых нанокристаллов с  $d = 3.5$  нм в образцах  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$  (1),  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  (2) и эрбиевой полосы в образце  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  (3) от обратной температуры [14]

Как видно из рис. 6, в интервале температур от 60 до 10 К величина  $I_{Er}$  (зависимость 3) практически не изменяется, а при дальнейшем понижении температур несколько увеличивается. Такое поведение указывает, во-первых, на достаточно хорошую изолированность основной части ионов по отношению к процессам обратной передачи энергии в матрицу. Во-вторых, при гелиевых температурах дополнительный вклад в эрбиевую ФЛ могут давать ионы, слабо связанные с *nc*-Si или, напротив, расположенные непосредственно внутри нанокристаллов Si. В последнем случае с понижением  $T$  будет происходить уменьшение вероятности обратной передачи энергии иона в матрицу, как это наблюдается, например, в *c*-Si:Er [1, 2].

Величина  $I_{nc}$  (зависимости 1 и 2 на рис. 6) падает с понижением температуры от 60 до 10 К. Это можно объяснить переходом экситонов в энергетически более выгодное триплетное состояние, характеризующееся значительно большим временем излучательной рекомбинации [5, 6]. В результате при фиксированном темпе безызлучательной рекомбинации выход ФЛ падает. Более заметное снижение  $I_{nc}$  для образцов с эрбием при  $T < 60$  К вполне понятно, поскольку ионы  $Er^{3+}$  являются центрами гашения экситонной ФЛ. Учитывая, что в структурах с эрбием вклад в экситонную ФЛ дает лишь небольшое число нанокристаллов ( $\sim 1\%$ ), которые относительно слабо взаимодействуют с ионами, можно сделать вывод, что с понижением температуры их взаимодействие усиливается. Это, очевидно, связано с удлинением времен жизни экситонов, переходящих в триплетное состояние при гелиевых температурах.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой степени изолированности ионов  $Er^{3+}$  в *nc*-Si/SiO<sub>2</sub>:Er структурах относительно обратной передачи энергии с первого возбужденного состояния в матрицу. Это свойство, наряду с эффективным возбуждением  $Er^{3+}$  через взаимодействие с экситонами в нанокристаллах, представляется существенным достоинством исследуемых структур.

### Кинетики ФЛ после импульсного возбуждения

На рис. 7 показаны несколько типичных кинетик релаксации интенсивности экситонной ФЛ в нелегированных и легированных эрбием структурах *nc*-Si/SiO<sub>2</sub> после воздействия лазерного импульса (длительность 10 нс). Указанные кинетики не являются моноэкспоненциальными зависимостями, однако они могут быть аппроксимированы так называемой «растянутой» экспонентой:

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp \left\{ - (t/\tau_0)^\beta \right\}, \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — среднее время, а  $\beta$  — параметр неэкспоненциальности. Заметим, что ФЛ с кинетикой, описываемой формулой (2), обычно наблюдается для неупорядоченных твердотельных систем, характери-

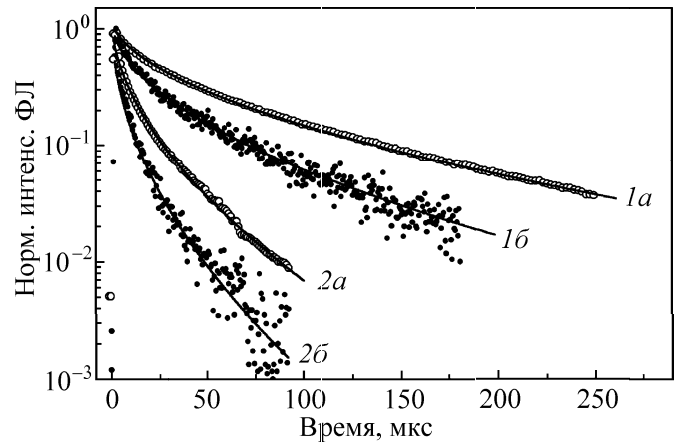


Рис. 7. Кинетики экситонной ФЛ образцов *nc*-Si/SiO<sub>2</sub> (1а и 2а) и *nc*-Si/SiO<sub>2</sub>:Er (1б и 2б), измеренные для энергий квантов 1.49 эВ (1а и 1б) и 1.97 эВ (2а и 2б). Экспериментальные значения даны точками, аппроксимации по формуле (2) — линиями

зующихся дисперсией значений времен рекомбинации, например для пористого кремния [4].

Анализ кинетик ФЛ нелегированных структур показал, что значение параметра  $\tau_0$  возрастало от единиц до десятков микросекунд при изменении энергии квантов ФЛ от 2 до 1.5 эВ. При этом параметр  $\beta$  сохранял практически неизменное значение около 0.5–0.6. По сравнению с нелегированными образцами для структур с эрбием наблюдается уменьшение времени жизни экситонной ФЛ примерно в 2–2.5 раза, тогда как величина  $\beta$  практически не меняется. Постоянство параметра  $\beta$  указывает на слабое влияние электронных состояний ионов  $Er^{3+}$  и связанных с ними дефектов на дисперсию параметров рекомбинации.

Тот факт, что после внедрения ионов  $Er^{3+}$  наблюдается гашение интенсивности экситонной ФЛ на два порядка, а средние времена жизни ФЛ уменьшаются всего лишь в два раза, свидетельствует в пользу того, что в легированных образцах большая часть нанокристаллов Si практически не дает вклада в свечение в диапазоне 1.2–1.8 эВ. Это обусловлено полной передачей ими энергии ионам с последующим высвечиванием в области 0.8 эВ. В то же время оставшиеся менее 1% нанокристаллов характеризуются временами ФЛ, которые сокращены взаимодействием с ионами  $Er^{3+}$ . Сокращение времен в принципе возможно также вследствие процессов безызлучательной рекомбинации на дефектах, обусловленных введением  $Er^{3+}$ . Однако отсутствие сильного температурного гашения ФЛ в исследуемых образцах свидетельствует о невысокой концентрации таких дефектов.

На рис. 8 приведены кинетики релаксации ФЛ ионов  $Er^{3+}$ , измеренные для образцов с различными размерами нанокристаллов. Видно, что эрбиевая ФЛ характеризуется практически экспоненциальной кинетикой. Аналогичные зависимости наблюдались для всех исследованных образцов. Среднее время

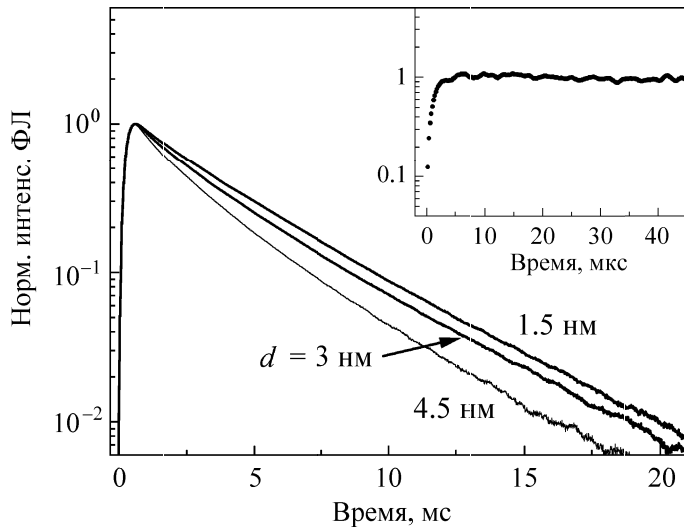


Рис. 8. Кинетики эрбиевой ФЛ на 0.8 эВ для образцов  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  серии 1 с различными размерами нанокристаллов  $d$ . Вставка показывает начальный участок кинетики с микросекундным разрешением. Возбуждение лазерными импульсами с  $E_{ex} = 3.7$  эВ,  $\tau_{ex} = 10$  нс.  $T = 300$  К. Из работы [17]

релаксации ФЛ ионов эрбия  $\tau_0$ , полученное аппроксимацией экспериментальных кривых экспонентой, уменьшается от 5 до 3 мс с увеличением размеров нанокристаллов от 1.5 до 4.5 нм. Столь большие времена релаксации характерны для собственного излучательного времени жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  и, например, для случая  $c\text{-Si:Er}$  они наблюдаются только при температурах жидкого гелия, когда подавлены процессы девозбуждения [1]. Наблюдаемое в наших экспериментах некоторое укорочение времени жизни эрбиевой ФЛ при увеличении размеров  $nc\text{-Si}$  может быть объяснено ростом влияния локальных электрических полей. В диэлектрически неоднородной матрице, которой является  $nc\text{-Si/SiO}_2$  структура, дополнительные электрические поля могут возникать благодаря зарядам изображения, наведенным на границах раздела участков среды с различными диэлектрическими проницаемостями. Чем больше размеры неоднородностей, тем в более сильном поле оказывается ион эрбия, его электронные  $f$ -орбитали дополнительно искажаются, что приводит к увеличению матричного дипольного элемента перехода между первым возбужденным и основным состоянием  $\text{Er}^{3+}$ . Времена ФЛ при этом должны укорачиваться.

Как показано на вставке на рис. 8, вне зависимости от размеров нанокристаллов эрбиевая ФЛ на 0.8 эВ возникает после импульсного возбуждения на временах 5–10 мкс. Последние значения близки к известным временам релаксации со 2-го на 1-е возбужденное состояние ионов  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) вследствие многофононной эмиссии в  $\text{SiO}_2$  [28]. Это подтверждает предложенную выше схему возбуждения ионов посредством заселения их верхних возбужденных состояний.

## Люминесценция при интенсивном возбуждении

Нами были также исследованы зависимости интенсивности ФЛ структур  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  от интенсивности оптической накачки импульсными и непрерывными лазерами. На рис. 9 показаны такие зависимости при возбуждении наносекундными лазерными импульсами. Видно, что с ростом уровня возбуждения интенсивность экситонной ФЛ в нелегированных образцах отклоняется от линейной зависимости, что вызвано вкладом оже-рекомбинации в нанокристаллах. Однако в легированных эрбием образцах указанная зависимость становится линейной, что указывает на ослабление темпа оже-рекомбинации. Последнее, по-видимому, обусловлено конкурирующим процессом переноса энергии от нанокристаллов к ионам  $\text{Er}^{3+}$ . Отметим, что при данных условиях возбуждения зависимость интенсивности эрбиевой ФЛ также линейна.

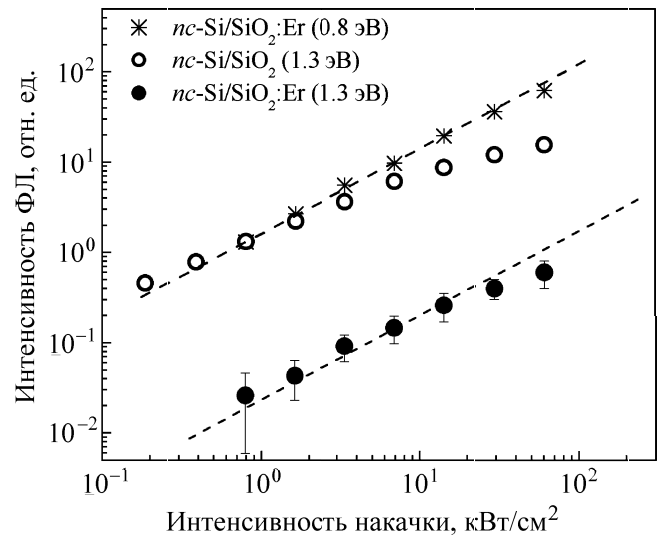


Рис. 9. Зависимости интенсивностей эрбиевой (0.8 эВ) и экситонной (1.3 эВ) ФЛ в образцах  $nc\text{-Si/SiO}_2$  и  $nc\text{-Si/SiO}_2\text{:Er}$  (серия 1) от пиковой интенсивности импульсного возбуждения ( $E_{ex} = 3.7$  эВ,  $\tau_{ex} = 10$  нс). Пунктирные линии обозначают линейные зависимости.  $T = 300$  К

На рис. 10 представлены зависимости интенсивности экситонной и эрбиевой ФЛ от уровня возбуждения  $I_{ex}$  при непрерывной накачке. Для экситонной ФЛ в нелегированных образцах наблюдается сублинейная зависимость при  $I_{ex} > 0.1$  Вт/см<sup>2</sup>. В то же время в легированных  $\text{Er}^{3+}$  образцах при  $I_{ex} > 0.03$  Вт/см<sup>2</sup> зависимость интенсивности экситонной ФЛ от  $I_{ex}$  является сверхлинейной, что свидетельствует о частичном подавлении процесса передачи энергии от экситонов к ионам  $\text{Er}^{3+}$ . Одновременно интенсивность эрбиевой ФЛ на 0.8 эВ проявляет тенденцию к насыщению.

Такое поведение эрбиевой ФЛ может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, с ростом числа возбужденных ионов увеличивается вероятность процесса кооперативной апконверсии, которая приводит к сублинейной зависимости интенсивности

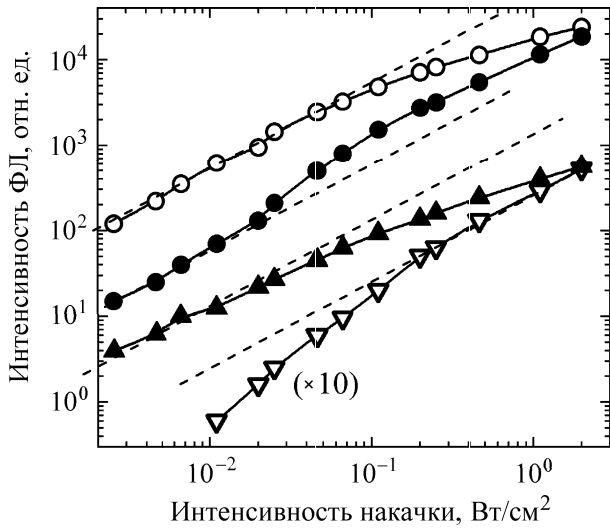


Рис. 10. Зависимости интенсивности ФЛ образцов серии 1 от интенсивности непрерывного возбуждения:  $\circ$  —  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub> (1.6 эВ),  $\bullet$  —  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub>:Er (1.6 эВ),  $\blacktriangle$  —  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub>:Er (0.8 эВ),  $\nabla$  —  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub>:Er (1.26 эВ). Пунктирные линии — линейные зависимости.  $E_{ex} = 2.8$  эВ,  $T = 10$  К

ФЛ, соответствующей переходам  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , и сверхлинейной для переходов  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  [1, 29]. Как видно из рис. 10, в интересующей нас области накачки зависимость интенсивности ФЛ для переходов со 2-го возбужденного состояния  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (1.26 эВ) является линейной. Таким образом, в наших образцах явление апконверсии, по-видимому, не является основной причиной насыщения интенсивности ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> при интенсивной накачке. Действительно, аналогичное или даже более сильное насыщение эрбиевой ФЛ на 0.8 эВ наблюдалось также для образцов серии 2, где значения  $N_{Er}$  существенно меньше, чем для серии 1.

Более вероятной причиной насыщения эрбиевой ФЛ при сильной оптической накачке может быть переход большинства ионов Er<sup>3+</sup> в возбужденное состояние, т.е. возникновение в этой системе инверсной населенности. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты по нахождению отношения концентрации ионов Er<sup>3+</sup> в первом возбужденном состоянии  $N_{Er}^*$  к их полной концентрации  $N_{Er}$ . Для этого измерялись кинетики нарастания и спада интенсивности ФЛ Er<sup>3+</sup> от времени при возбуждении образца  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub>:Er прямоугольным импульсом квазинепрерывного лазера на парах меди (рис. 11).

Путем аппроксимации фронтов нарастания и спада кинетики ФЛ моноэкспоненциальными функциями были получены соответствующие времена  $\tau_{rise}$  и  $\tau_{decay}$  при различных интенсивностях возбуждения (вставка на рис. 11). Из их анализа можно судить о доле возбужденных ионов Er<sup>3+</sup>. Для этого запишем кинетическое уравнение

$$\frac{dN_{Er}^*}{dt} = g(N_{Er} - N_{Er}^*) - \frac{N_{Er}^*}{\tau_{decay}}, \quad (3)$$

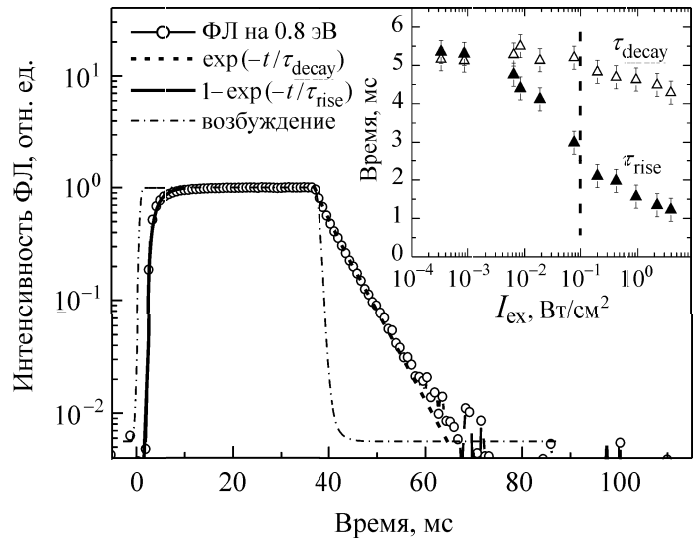


Рис. 11. Кинетика эрбиевой ФЛ (0.8 эВ) структур  $nc$ -Si/SiO<sub>2</sub>:Er серии 2 при возбуждении с  $E_{ex} = 2.14 - 2.43$  эВ и  $\tau_{ex} = 40$  мс. Аппроксимации фронтов нарастания и спада даны моноэкспоненциальными функциями. Вставка показывает зависимости времен нарастания и спада ФЛ от интенсивности накачки, а вертикальная штриховая линия указывает порог достижения инверсной населенности в системе ионов Er<sup>3+</sup>.  $T = 300$  К

где  $g$  — темп возбуждения, который, вообще говоря, является функцией размеров нанокристаллов, температуры и энергии возбуждающих фотонов [14–17].

При фиксированных условиях и непрерывной накачке  $g = const$ , а значит, время нарастания ФЛ дается выражением

$$\tau_{rise}^{-1} = g + \tau_{decay}^{-1}. \quad (4)$$

В стационарных условиях ( $dN_{Er}^*/dt = 0$ ) из (3) и (4) получим:

$$N_{Er}^* = \frac{gN_{Er}}{g + \tau_{decay}^{-1}} = gN_{Er}\tau_{rise}.$$

Тогда выражение для относительной концентрации ионов в 1-м возбужденном состоянии имеет вид

$$\frac{N_{Er}^*}{N_{Er}} = 1 - \frac{\tau_{rise}}{\tau_{decay}}. \quad (5)$$

Проведенные эксперименты и их анализ с использованием формулы (5) показали, что инверсная населенность ( $N_{Er}^*/N_{Er} > 0.5$ ) в образцах серии 2 достигается при интенсивностях возбуждения видимым светом с  $I_{ex} > 0.1$  Вт/см<sup>2</sup>. Отметим, что для серии 1 вследствие больших  $N_{Er}$  для достижения инверсной населенности требовалась более мощная накачка. Необходимая для инверсной населенности накачка снижалась с ростом энергии фотонов накачки и понижением температуры образцов.

Как видно из рис. 11, одновременно с появлением инверсной населенности фиксируется укорочение  $\tau_{decay}$ , что может быть вызвано уменьшением времени жизни ионов в возбужденном состоянии вследствие роста вклада вынужденных оптических переходов. Другой причиной сокращения  $\tau_{decay}$  мо-

жет быть обратный перенос энергии от  $\text{Er}^{3+}$  к  $nc\text{-Si}$ , вероятность которого увеличивается при переходе ионов во 2-е и более высокие возбужденные состояния. Для выяснения природы наблюдаемого эффекта необходимы дополнительные эксперименты. Увеличение вклада вынужденных переходов в  $\text{Er}^{3+}$ , очевидно, может быть достигнуто оптимизацией параметров образцов, а также формированием волноводных структур.

### Заключение

Таким образом, выполненные исследования показали, что структуры  $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  характеризуются интенсивной и стабильной эрбиевой ФЛ на 1.5 мкм, которая возникает вследствие практически полной передачи энергии от экситонов, локализованных в  $nc\text{-Si}$ , к ионам  $\text{Er}^{3+}$ , расположенным в окружающем нанокристаллы оксиде кремния. Для структур с малыми размерами нанокристаллов эффективность передачи энергии столь значительна, что наблюдается ослабление потерь энергии, связанных с центрами безызлучательной рекомбинации. При высоких уровнях оптического возбуждения процесс передачи энергии ионам может успешно конкурировать с безызлучательной оже-рекомбинацией в  $nc\text{-Si}$ . Установлено, что при интенсивной оптической накачке может быть достигнута инверсная населенность в системе  $\text{Er}^{3+}$ , что в совокупности с высокой эффективностью их ФЛ представляет практический интерес при разработке оптических усилителей и светоизлучающих устройств на 1.5 мкм.

Авторы благодарны М. Захариас (Институт физики микроструктур, Научное общество им. Макса Планка, Хале, Германия) и М. Фуджи (Университет Кобе, Япония) за предоставленные образцы и плодотворные обсуждения. Работа финансировалась по грантам Министерства образования и науки РФ, (02-02-17259, 03-02-16647, 04-02-08083), CRDF (RE2-2369), INTAS (03-51-6486) и выполнялась в ЦКП МГУ им. М. В. Ломоносова.

### Литература

1. Polman A. // J. Appl. Phys. 1997. **82**, N 1. P. 1.
2. Coffa S., Franzo G., Priolo F. // MRS Bull. 1998. **23**, N 4. P. 25.
3. Lokwood D.J., Lu Z.H., Baribeau J.-M. // Phys. Rev. Lett. 1996. **76**, N 3. P. 539.
4. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. // J. Appl. Phys. 1997. **82**, N 3. P. 909.
5. Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. // Phys. Stat. Solidi (b). 1999. **215**, N 2. P. 871.

6. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. 2000. **62**, N 24. P. 16820.
7. Fujii M., Yoshida M., Kanzava Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. **71**, N 9. P. 1198.
8. Shin J. H., Kim M., Seo S., Lee C. // Ibid. 1998. **72**, N 9. P. 1092.
9. Chryssou C.E., Kenyon A.J., Iwayama T.S. et al. // Ibid. 1999. **75**, N 14. P. 2011.
10. Kik P.G., Brongersma M.L., Polman A. // Ibid. 2000. **76**, N 17. P. 2325.
11. Zacharias M., Heitmann J., Shcholz R. et al. // Ibid. 2002. **80**, N 4. P. 661.
12. Zacharias M., Yi L.X., Heitmann J. et al. // Sol. State Phenom. 2003. **94**. P. 95.
13. Heitmann J., Schmidt M., Yi L.X. et al. // Material Sci. and Engineering B. 2003. **105**, N 1-3. P. 214.
14. Кашкаров П.К., Лисаченко М.Г., Шалыгина О.А. и др. // ЖЭТФ. 2003. **124**, № 12. С. 1255.
15. Кашкаров П.К., Каменев Б.В., Лисаченко М.Г. и др. // ФТТ. 2004. **146**, № 1. С. 105.
16. Timoshenko V.Yu., Lisachenko M.G., Kamenev B.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. **84**, N 14. P. 2512.
17. Timoshenko V.Yu., Lisachenko M.G., Shalygina O.A. et al. // J. Appl. Phys. 2004. **96**, N 4. P. 2254.
18. Fujii M., Yoshida M., Hayashi S., Yamamoto K.J. // Appl. Phys. 1998. **84**, N 8. P. 4525.
19. Kenyon A.J., Chryssou C.E., Pitt C.W. et al. // J. Appl. Phys. 2002. **91**, N 1. P. 367.
20. Pacifici D., Franzo G., Iacona F. et al. // Material Sci. and Engineering B. 2003. **105**, N 1-3. P. 197.
21. Fuhs W., Ulber I., Weiser G. et al. // Phys. Rev. B. 1997. **56**, N 15. P. 9545.
22. Yassievich I.N., Moskalenko A.S. // Material Sci. and Engineering B. 2003. **105**, N 1-3. P. 192.
23. Watanabe K., Fujii M., Hayashi S. // J. Appl. Phys. 2001. **90**, N 9. P. 4761.
24. Valenta J., Juhasz R., Linnros J. // Appl. Phys. Lett. 2002. **80**, N 6. P. 1070.
25. Тимошенко В.Ю., Шалыгина О.А., Лисаченко М.Г. и др. // Матер. Совещания «Нанопотоника». Н. Новгород. 2-6 мая 2004. С. 88.
26. Тетеруков С.А., Лисаченко М.Г., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // Там же. С. 292.
27. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978.
28. Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J. // Phys. Rev. B. 1977. **16**, N 1. P. 10.
29. Pacifici D., Franzo G., Priolo F. et al. // Phys. Rev. B. 2003. **67**. P. 245301.

Поступила в редакцию  
10.11.04