

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Er^{3+} В СЛОЯХ КВАЗИУПОРЯДОЧЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

П. К. Кашикар^{a*}, *М. Г. Лисаченко*^a, *О. А. Шалыгина*^a, *В. Ю. Тимошенко*^a,
Б. В. Каменев^{a,b}, *М. Шмидт*^{c**}, *Й. Хайтман*^{c***}, *М. Захариас*^{c****}

^a *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет
119899, Москва, Россия*

^b *Department of Electrical and Computer Engineering, New Jersey Institute of Technology University Heights Newark
New Jersey 07102-1982, USA*

^c *Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
06120 Halle, Germany*

Поступила в редакцию 24 апреля 2003 г.

Исследованы спектры и кинетики фотолюминесценции нелегированных и легированных эрбием многослойных структур квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в матрице диоксида кремния. Показано, что энергия оптического возбуждения нанокристаллов кремния может с высокой эффективностью передаваться ионам Er^{3+} с последующим излучением на длине волны 1.5 мкм. Эффективность передачи энергии возрастает с уменьшением размеров кремниевых нанокристаллов и с ростом энергии квантов возбуждающего света. Дано объяснение процесса возбуждения эрбиевой люминесценции в исследуемых структурах, основанное на диполь-дипольном взаимодействии (механизм Ферстера) между экситонами в кремниевых нанокристаллах и ионами Er^{3+} в окружающем их диоксиде кремния.

PACS: 78.67.-д, 78.66.Sq

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию люминесценции ионов эрбия Er^{3+} в кристаллическом и аморфном кремнии в последние годы уделяется большое внимание (см., например, сборники [1, 2]). Это вызвано потребностью создания кремниевых устройств, эффективно излучающих на длине волны 1.5 мкм (переходы $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ во внутренней $4f$ -оболочке ионов Er^{3+}), соответствующей максимуму пропускания волоконных линий связи. Однако целый ряд нерешенных проблем пока не позволяет создать желанный оптоэлектронный прибор. Так, например, при использовании в качестве матрицы для Er^{3+} кристаллического кремния (с-Si) наблюдается сильное

температурное гашение эрбиевой люминесценции, обусловленное безызлучательным девозбуждением ионов Er^{3+} вследствие обратной передачи энергии к матрице [3]. В результате при комнатной температуре квантовый выход люминесценции образцов с-Si:Er оказывается весьма низким. Для легированного эрбием аморфного гидрогенизированного кремния (а-Si:H) температурное гашение люминесценции на длине волны 1.5 мкм значительно меньше [4]. Анализ временных зависимостей (кинетик) фотолюминесценции ионов Er^{3+} в а-Si:H показал, что энергия электронно-дырочных пар передается ионам за достаточно короткие (субмикросекундные) времена, что обеспечивает высокую эффективность их возбуждения [5–7]. Однако вследствие наличия различных каналов безызлучательных потерь энергии интенсивность эрбиевой люминесценции в а-Si:H(Er) пока недостаточна для применения данного материала в светоизлучающих устройствах.

*E-mail: pavel@vega.phys.msu.su

**M. Schmidt

***J. Heitmann

****M. Zacharias

Для преодоления указанных трудностей привлекательными представляются помещенные в диэлектрическую матрицу слои кремниевых нанокристаллов (nc-Si), легированных эрбием [8–11]. Необходимо отметить, что хотя длина волны эрбиевой люминесценции практически не зависит от природы матрицы вследствие экранировки «рабочей» $4f$ -оболочки Er^{3+} внешними электронными оболочками, эффективностью возбуждения ионов можно управлять, меняя свойства матрицы, например, ширину ее запрещенной зоны и/или плотность электронных состояний дефектов и примесей в ней [1, 3]. Это легко достигается в nc-Si-структурах, поскольку ширина запрещенной зоны нанокристаллов может быть управляема при изменении их размеров [12, 13]. Помимо этого в нанокристаллах Si одновременно могут реализоваться как хорошая локализация носителей заряда в малых пространственных областях вблизи ионов Er^{3+} , так и достаточно большие (сотни микросекунд) времена жизни электронного возбуждения [12, 13]. В этом случае энергия, освобождаемая при рекомбинации фотовозбужденной электрон-дырочной пары, может эффективно передаваться иону Er^{3+} . Действительно, для легированных эрбием слоев nc-Si в матрице SiO_2 даже при комнатной температуре наблюдается интенсивная и стабильная фотолюминесценция ионов Er^{3+} [9, 10]. При этом эффективность фотолюминесценции и ее времена жизни сильно зависят от технологии получения структур nc-Si/ SiO_2 , а также от размеров нанокристаллов [9]. В этой связи перспективными представляются слои квазиупорядоченных кремниевых нанокристаллов в многослойных структурах nc-Si/ SiO_2 , характеризующихся высокой степенью контролируемости размеров нанокристаллов и расстояний между ними [11].

В данной работе выполнено сравнительное исследование спектров и кинетики фотолюминесценции многослойных структур nc-Si/ SiO_2 , легированных эрбием и не содержащих данную примесь, что позволило количественно оценить эффективность передачи энергии электронного возбуждения кремниевых нанокристаллов различных размеров ионам Er^{3+} , расположенным в окружающем диоксиде кремния.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые в работе образцы были изготовлены на основе сверхрешеток из аморфных слоев

SiO/SiO_2 , сформированных последовательным нанесением слоев SiO и SiO_2 на подложку c-Si методом реактивного распыления [10, 11]. Толщины слоев SiO варьировались от 2 до 6 нм, SiO_2 — от 2 до 4 нм. Структуры состояли из 30–50 пар слоев при общей толщине 200–300 нм. Образцы были подвергнуты термическому отжигу при температуре 1100 °C в атмосфере азота в течение 60 мин. Такая процедура привела к формированию слоев плотно расположенных квазиупорядоченных нанокристаллов Si, разделенных слоями SiO_2 [11]. Согласно данным электронной микроскопии (см. вставку на рис. 1) и рентгеновской дифракции сформированные нанокристаллы имели средние размеры d , близкие к толщине исходных слоев SiO. Дисперсия размеров нанокристаллов δd составляла около 0.5 нм. В часть сформированных структур были имплантированы ионы Er^{3+} с энергией 300 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{14}$ и $2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2}$. Аналогичные дозы ионов были также имплантированы в однородные слои аморфного SiO_2 толщиной 250 нм. Данные аморфные слои использовались для сравнения при исследовании нанокристаллических структур. После имплантации все образцы подвергались дополнительному термическому отжигу при температуре 950 °C в течение времени от 5 мин до 1 ч для устранения радиационных дефектов. Средняя концентрация атомов Er в приготовленных образцах, N_{Er} , рассчитанная с учетом среднего проецируемого пробега R_p ионов Er в матрице SiO_2 (для ионов с энергией 300 кэВ $R_p \approx 120$ нм) и разброса среднего проецируемого пробега, $\Delta R_p \approx 40$ нм, а также экспериментально факта отсутствия существенного размытия профиля имплантированных частиц после термического отжига [14], составляла 10^{19}см^{-3} и $4 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$, соответственно, для меньшей и большей используемых доз имплантации. Концентрация нанокристаллов Si в исследуемых структурах nc-Si/ SiO_2 имела по данным просвечивающей электронной микроскопии порядок 10^{19}см^{-3} [11].

Для возбуждения фотолюминесценции использовались следующие лазеры: импульсный N_2 -лазер (энергия квантов $\hbar\omega_1 = 3.7$ эВ, длительность импульса $\tau \sim 10$ нс, энергия в импульсе $E \leq 1$ мкДж, частота следования импульсов $\nu \sim 100$ Гц), импульсный лазер на парах меди ($\hbar\omega_2 = 2.4$ эВ, $\hbar\omega_3 = 2.1$ эВ, $\tau \sim 20$ нс, $E \leq 10$ мкДж, $\nu \sim 12$ кГц), непрерывный He-Ne-лазер ($\hbar\omega_4 = 1.96$ эВ, мощность излучения до 10 мВт). Лазерное излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 1.5 мм.

Спектры фотолюминесценции регистрировались автоматизированным спектрометром, дополненным

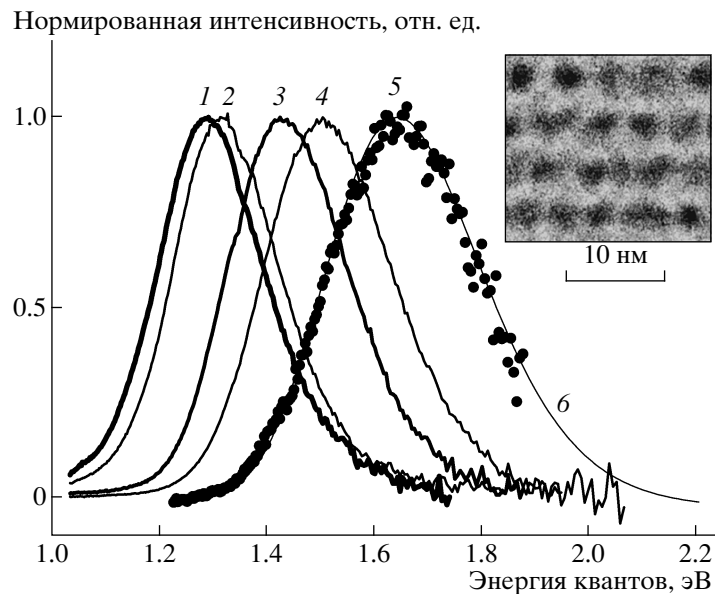


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов со средними размерами нанокристаллов $d = 6$ (1), 5 (2), 4 (3), 3 (3), 2 (5) нм при возбуждении излучением с $\hbar\omega_1 = 3.7$ эВ при $T = 300$ К. Кривая 6 — аппроксимация функцией Гаусса спектра 5. На вставке: полученное с помощью электронной микроскопии изображение структуры nc-Si/SiO₂ с $d = 3.5$ нм

InGaAs-фотодиодом. Измеренные спектры корректировались на спектральный отклик системы. Спектры фотолюминесценции измерялись с разрешением около 2 нм в режиме прямого тока без использования фазочувствительной техники. Для измерения кинетики фотолюминесценции в видимой области спектра использовался ФЭУ с постоянной времени порядка 30 нс, в инфракрасной области спектра использовался InGaAs-фотодиод с постоянной времени около 1 мкс. Ввиду недостаточной чувствительности последнего он применялся только при записи начального участка кинетики, причем интегральная интенсивность фотолюминесценции регистрировалась в диапазоне 1.1–1.6 мкм. Долговременные компоненты релаксации фотолюминесценции измерялись более чувствительным InGaAs-фотодиодом с постоянной времени 0.5 мс. Спектральное разрешение при выполнении данных экспериментов составляло 2 нм.

Большая часть экспериментов по регистрации спектров и кинетик фотолюминесценции проводилась на воздухе при температуре 300 К. Ряд спектров фотолюминесценции был также измерен в вакууме в диапазоне температур 6–450 К, для чего использовался гелиевый криостат замкнутого цикла DE-204N (Advanced Research Systems).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре

Нелегированные структуры nc-Si/SiO₂ при возбуждении светом с энергией квантов $\hbar\omega_1$ характеризовались достаточно интенсивной фотолюминесценцией с внешним квантовым выходом в диапазоне 0.1–1% при $T = 300$ К. На рис. 1 показаны нормированные спектры фотолюминесценции образцов с различными размерами кремниевых нанокристаллов d . Видно, что с уменьшением d происходит сдвиг максимума полосы фотолюминесценции 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-Si [11–13]. Спектры фотолюминесценции обладают достаточно большой шириной полосы, величина которой на половине высоты возрастает с 0.23 до 0.34 эВ при уменьшении средних размеров нанокристаллов с 6 до 2 нм. Уширение спектра фотолюминесценции с уменьшением d , вероятно, связано с возрастанием величины флуктуаций ширины запрещенной зоны нанокристаллов при увеличении параметра $\delta d/d$. Дополнительным источником уширения полосы экситонной фотолю-

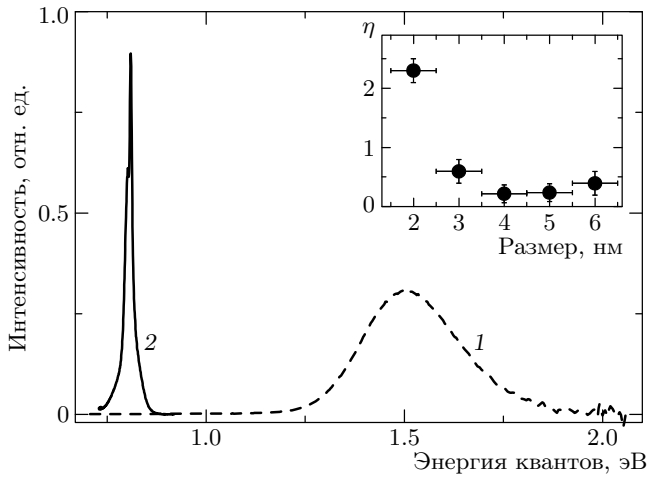


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции нелегированных (1) и легированных эрбием (2) образцов ($d = 3$ нм) при возбуждении излучением с $\hbar\omega_1 = 3.7$ эВ. На вставке: зависимость коэффициента передачи η , полученного интегрированием спектров фотолюминесценции, от размера нанокристаллов; $T = 300$ К

минесценции в *nc-Si* может, на наш взгляд, являться взаимодействие экситонов с фононами кремния и окружающего SiO_2 . Действительно, даже для изолированных кремниевых квантовых точек в матрице SiO_2 наблюдаются полосы фотолюминесценции шириной 0.12–0.15 эВ [14].

Внедрение в образцы ионов эрбия приводило к значительному (~ 100 раз) подавлению экситонной фотолюминесценции и появлению интенсивной полосы в области 0.81 эВ (рис. 2). Последняя характерна для внутрицентровых переходов ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , внедренных в твердотельную матрицу [1, 2]. Ионы Er^{3+} образуются при переходе их электронов в связанное состояние в SiO_2 , что типично для всех лантаноидов в диэлектрической матрице. При этом эрбий отдает свои электроны соседним атомам кислорода или дефектам с образованием ионной связи.

Гашение экситонной фотолюминесценции и появление эрбиевой полосы фиксировались для всех исследованных структур. В то же время однородные слои $\text{a-SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ характеризовались крайне малоэффективной фотолюминесценцией в области 0.8 эВ. Это свидетельствует о том, что возбуждение Er^{3+} происходит не путем прямого поглощения светового кванта, а благодаря обмену энергией с матрицей, поглотившей фотон.

Учитывая соотношение между интенсивностями

фотолюминесценции легированных эрбием и нелегированных структур, можно говорить о передаче большей части поглощенной нанокристаллами энергии оптически активным ионам Er^{3+} . В качестве количественной характеристики эффективности передачи энергии удобно брать отношение (в дальнейшем называемое коэффициентом передачи) $\eta = \tilde{I}_{\text{Er}}/\tilde{I}_{\text{nc}}$, где

$$\tilde{I}_{\text{Er}} = \int \frac{I_{\text{Er}}(\nu)}{\nu} d\nu, \quad \tilde{I}_{\text{nc}} = \int \frac{I_{\text{nc}}(\nu)}{\nu} d\nu. \quad (1)$$

Здесь $I_{\text{Er}}(\nu)$ — спектры фотолюминесценции образцов с эрбием, $I_{\text{nc}}(\nu)$ — без эрбия. Интегрирование ведется в соответствующих спектральных областях эрбиевой (0.75–0.85 эВ) и экситонной (1.1–2.0 эВ) полос фотолюминесценции.

На вставке рис. 2 приведен коэффициент передачи η для структур с различными размерами нанокристаллов и фиксированной средней концентрацией ионов $N_{\text{Er}} \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что значение η лежит в интервале 0.3–0.4 для структур с $d = 4$ –6 нм и значительно возрастает для образцов с меньшими размерами нанокристаллов. Для структур с $d = 2$ нм величина η превышает 2. Это означает испускание структурой *nc-Si/SiO₂:Er* в два раза большего числа квантов фотолюминесценции, по сравнению с нелегированным образцом при том же уровне оптического возбуждения. Это указывает на то, что введение ионов Er^{3+} создает дополнительный эффективный канал излучательной (на длине волны 1.5 мкм) релаксации энергии оптического возбуждения, конкурирующий с безызлучательной рекомбинацией в исследуемых структурах.

Эксперименты показали, что значение параметра η увеличивается с ростом энергии квантов света, используемого для возбуждения фотолюминесценции (рис. 3). Это не может быть объяснено ростом коэффициента поглощения *nc-Si*, поскольку такой фактор должен действовать одинаково для легированных и нелегированных образцов и, следовательно, практически исключаться при анализе η . Наблюдаемый рост величины η при использовании высокоэнергетичных квантов накачки может быть связан с вкладом высокоэнергетичных состояний экситонов при передаче энергии ионам Er^{3+} . Следует также отметить, что для структур с меньшими размерами нанокристаллов абсолютная величина η больше, и ее рост с увеличением энергии квантов возбуждения сильнее (зависимость 1 на рис. 3). Этот факт также указывает на вовлеченность высокоэнергетичных состояний экситонов в процесс возбуждения ионов Er^{3+} .

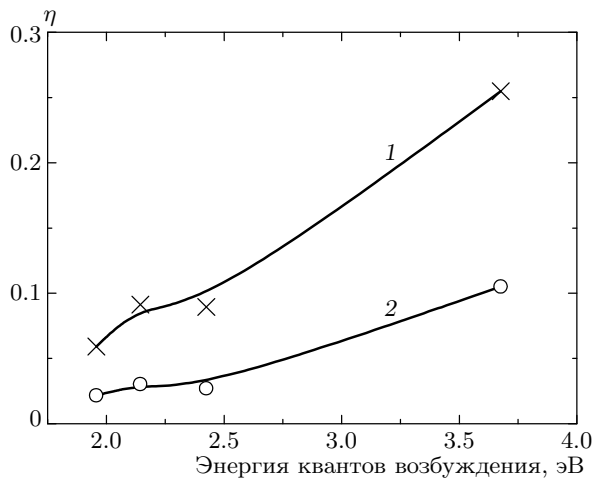


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи η от энергии квантов возбуждения для структур с $d = 2.5$ (1), 3.5 (2) нм при $T = 300$ К

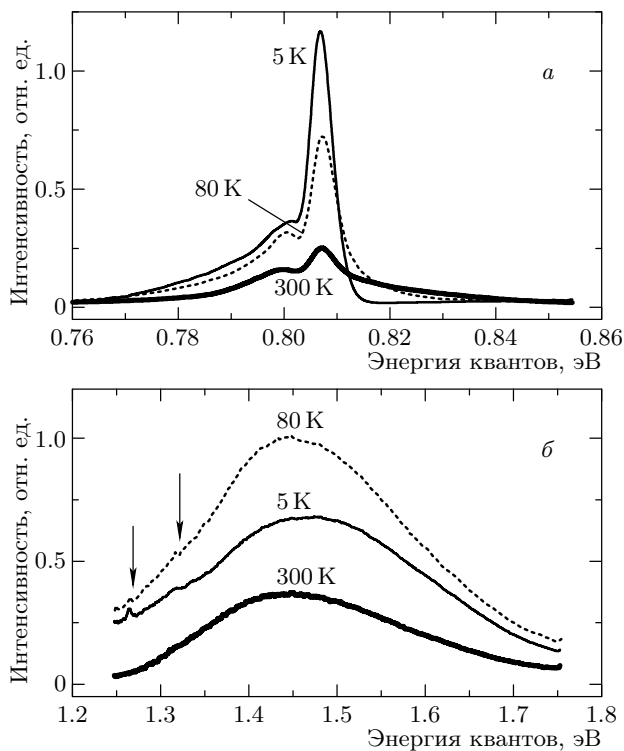


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции легированного эрбием образца с $d = 3.5$ нм в области свечения ионов Er^{3+} (а) и нанокристаллов (б) при различных температурах

3.2. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции легированных эрбием структур при различных температурах пред-

ставлены на рис. 4. С понижением температуры наблюдается рост интенсивности в максимуме полосы при энергии фотона 0.81 эВ (рис. 4а). При этом происходит подавление коротковолнового края спектра, что связано с уменьшением заселенности верхних состояний в тонкой структуре уровней энергии иона Er^{3+} . Общая ширина линии при этом уменьшается. Изменения положения максимумов спектральных полос в пределах точности измерений не фиксировались.

На рис. 4б приведены спектры экситонной фотолюминесценции в легированных эрбием структурах. Как уже отмечалось, интенсивность этой фотолюминесценции почти на два порядка слабее, чем для соответствующей полосы в нелегированных образцах. С изменением температуры наблюдалось немонокотное поведение интенсивности экситонной фотолюминесценции, при этом форма ее спектра претерпевала определенные изменения. Наиболее заметными они были при гелиевых температурах, когда в спектрах появлялись особенности в виде узкой линии с энергией 1.26 эВ и одновременно области частичного подавления широкой полосы фотолюминесценции в области энергий от 1.26 до 1.33 эВ. Известно, что энергия 1.26 эВ соответствует переходу ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} . Появление этой линии в спектрах эрбиевой фотолюминесценции, возбуждаемой непрямой образом, свидетельствует о передаче возбуждения на уровни в ионах, расположенные еще выше.

Особенности в виде частичного подавления низкотемпературной фотолюминесценции в диапазоне от 1.26 до 1.33 эВ могут быть приписаны переносу энергии от экситонов в ps-Si на второе возбужденное состояние ионов Er^{3+} . Данный процесс может сопровождаться эмиссией кремниевых фононов, максимальная энергия которых соответствует, как известно, энергии $E_{\Gamma(0)} \approx 64$ мэВ. Области наиболее сильного подавления экситонной фотолюминесценции (стрелки на рис. 4б) отстоят от значения энергии 1.26 эВ именно на такой энергетический интервал. Дополнительный вклад в передачу энергии от нанокристаллов ионам Er^{3+} могут давать процессы с эмиссией фононов, соответствующих колебательному возбуждению связи O-Si-O (около 140 мэВ). Наложением процессов с испусканием фононов различных типов и энергий, а также модификацией фононного спектра в малых нанокристаллах, вероятно, объясняется в целом слабо выраженная тонкая структура областей гашения фотолюминесценции. Кроме того, необходимо отметить, что вклад связанных с фононами особенностей в общий уровень гашения экситонной фотолюминесценции составля-

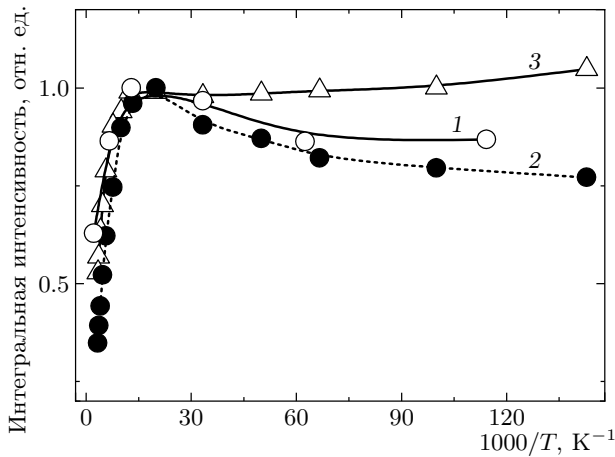


Рис. 5. Зависимости интегральных по спектру интенсивностей фотolumинесценции кремниевых нанокристаллов с $d = 3.5$ нм в образцах nc-Si/SiO₂ (1), nc-Si/SiO₂:Er (2) и эрбиевой полосы в образце nc-Si/SiO₂:Er (3) от обратной температуры

ет менее 0.1%. Это указывает на наличие гораздо более сильного механизма передачи энергии от экситонов ионам Er³⁺. Аналогичный вывод о наличии эффективного бесфононного механизма взаимодействия между экситонами и Er³⁺ можно также сделать по данным работы [9], где впервые наблюдались кратные фононным частотам провалы в спектре низкотемпературной фотolumинесценции легированных эрбием структур с nc-Si.

Обсудим температурные зависимости эффективности фотolumинесценции в исследуемых образцах. На рис. 5 приведены значения интегралов \tilde{I}_{Er} и \tilde{I}_{nc} в зависимости от обратной температуры. Видно, что понижение температуры от 300 К до 60 К приводит к росту (в 2–3 раза) выхода фотolumинесценции как для нелегированных, так и для легированных эрбием образцов. Интересным является тот факт, что в данном температурном интервале обе полосы фотolumинесценции 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 фотolumинесценции в нелегированных образцах и к повышению темпа возбуждения Er³⁺ при взаимодействии с экситонами в легированных эрбием структурах. Отметим, что температурная зависимость экситонной фотolumинесценции является более сильной для легированных (зависимость 2), чем для нелегирован-

ных (зависимость 1) структур. Данный результат вполне понятен, если принять во внимание, что не все радиационные дефекты могли быть удалены в результате послеимплантационного отжига.

Как видно на рис. 5, в интервале температур от 60 до 10 К величина \tilde{I}_{Er} (зависимость 3) практически не изменяется, а при дальнейшем понижении температур даже 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 фотolumинесценцию 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 \tilde{I}_{nc} (зависимости 1 и 2 на рис. 5) убывает с понижением температуры. Это можно объяснить переходом экситонов в энергетически более выгодное триплетное состояние, характеризующееся значительно большим временем излучательной рекомбинации [13]. В результате при фиксированном темпе безызлучательной рекомбинации выход фотolumинесценции убывает. Более заметное снижение \tilde{I}_{nc} для образцов с эрбием при $T < 60$ К вполне понятно, поскольку ионы Er³⁺ являются центрами гашения экситонной фотolumинесценции. Учитывая, что в структурах с эрбием вклад в экситонную фотolumинесценцию дает лишь небольшое число нанокристаллов (примерно 1%), которые относительно слабо взаимодействуют с ионами, можно сделать вывод, что с понижением температуры их взаимодействие усиливается. Это, очевидно, связано с увеличением времен жизни экситонов, переходящих в триплетное состояние при гелиевых температурах.

3.3. Кинетики фотolumинесценции

На рис. 6 показаны несколько типичных кинетик релаксации интенсивности экситонной фотolumинесценции в нелегированных и легированных эрбием структурах nc-Si/SiO₂ после воздействия лазерного импульса. Видно, что указанные кинетики не являются моноэкспоненциальными зависимостями, однако они могут быть хорошо аппроксимированы так называемой «растянутой» экспонентой:

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

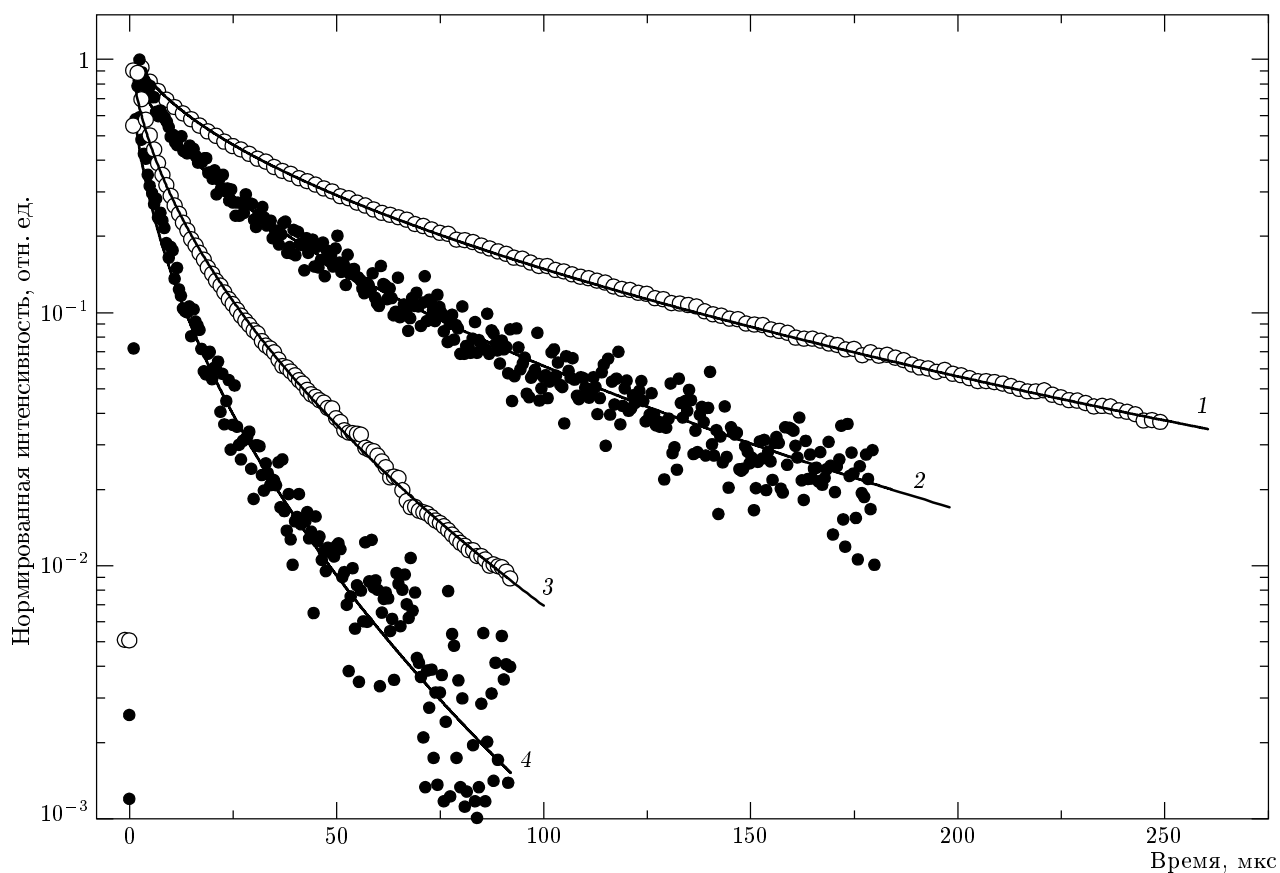


Рис. 6. Кинетики фотолюминесценции образцов pc-Si/SiO_2 (1, 3) и $\text{pc-Si/SiO}_2:\text{Er}$ (2, 4), измеренные для энергий квантов 1.49 эВ (1, 2) и 1.97 эВ (3, 4). Экспериментальные значения даны точками, аппроксимации по формуле (2) — линиями

где τ_0 — среднее время, β — параметр неэкспоненциальности. Заметим, что фотолюминесценция с кинетикой, описываемой формулой (2), обычно наблюдается для неупорядоченных твердотельных систем, характеризующихся дисперсией значений времен рекомбинации, например, для a-Si:H [5–7] и пористого кремния [13].

Анализ кинетик фотолюминесценции нелегированных структур показал, что значение параметра τ_0 возрастает от единиц до десятков микросекунд при изменении энергии квантов фотолюминесценции от 2 до 1.5 эВ. При этом параметр β сохраняет практически неизменное значение около 0.5. Для структур с эрбием наблюдается уменьшение времени τ_0 примерно в 2–2.5 раза, тогда как величина β практически не меняется. Постоянство параметра β 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+} наблю-

дается гашение интенсивности экситонной фотолюминесценции на 2 порядка, а средние времена жизни фотолюминесценции уменьшаются всего лишь в 2 раза, свидетельствует в пользу уже высказанного предположения о том, 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 0.81 эВ. В то же время менее 1% оставшихся нанокристаллов характеризуются временами фотолюминесценции, которые сокращены взаимодействием с ионами Er^{3+} . Сокращение времен возможно также вследствие процессов безызлучательной рекомбинации на дефектах, обусловленных введением Er^{3+} . Однако отсутствие сильного температурного гашения фотолюминесценции в исследуемых образцах свидетельствует о невысокой концентрации таких дефектов.

На рис. 7 приведены кинетики релаксации фотолюминесценции ионов Er^{3+} , измеренные для об-

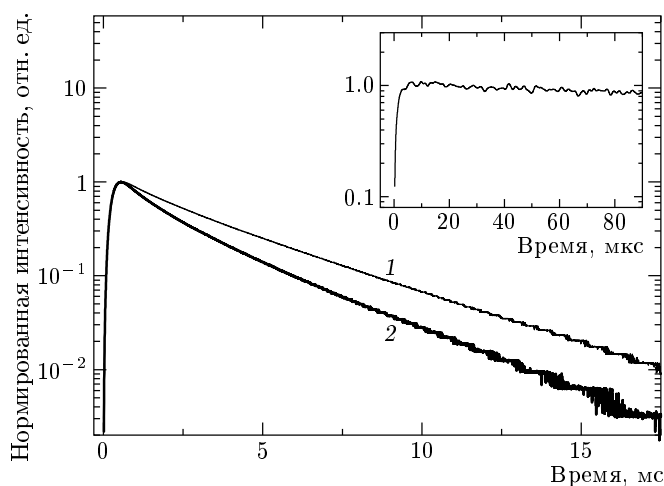


Рис. 7. Кинетики фотолюминесценции ионов Er^{3+} в образцах $pc-Si/SiO_2:Er$ с $d = 2$ (1) и 6 (2) нм (временное разрешение 0.5 мс). На вставке показан начальный участок кинетики, измеренный с временным разрешением 1 мкс. Возбуждение светом с $\hbar\omega_1 = 3.7$ эВ; $T = 300$ К

разцов с различными размерами нанокристаллов. Видно, что эрбиевая фотолюминесценция характеризуется практически экспоненциальной кинетикой. Аналогичные зависимости наблюдались для всех исследованных образцов. Среднее время релаксации фотолюминесценции ионов эрбия τ_0 , полученное аппроксимацией экспериментальных кривых экспонентой, уменьшается от 3.4 мс до 2.2 мс с увеличением размеров нанокристаллов от 2 нм до 6 нм. Столь большие времена релаксации характерны для собственного излучательного времени жизни ионов Er^{3+} , и, например, для случая $c-Si:Er$ они наблюдаются только при температурах жидкого гелия, когда подавлены процессы девозбуждения [1, 2]. Наблюдаемое в наших экспериментах некоторое укорочение времени жизни эрбиевой фотолюминесценции при увеличении размеров $pc-Si$ может быть объяснено ростом влияния локальных электрических полей. В диэлектрически неоднородной матрице, которой является структура $pc-Si/SiO_2$, 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 Er^{3+} . Времена

фотолюминесценции при этом должны укорачиваться.

Начальный участок кинетики эрбиевой фотолюминесценции, измеренный с микросекундным временным разрешением представлен на вставке рис. 7. Видно, что времена нарастания фотолюминесценции ионов Er^{3+} не превышают 5 мкс, что заметно короче времен релаксации полосы фотолюминесценции $pc-Si$. Это подтверждает сделанное выше предположение о высокой эффективности передачи энергии от нанокристаллов к ионам Er^{3+} .

3.4. Механизм возбуждения эрбиевой фотолюминесценции

Наиболее вероятной причиной возбуждения ионов Er^{3+} в исследуемых структурах является передача энергии электронного возбуждения (экситона) в $pc-Si$ к иону по механизму резонансного диполь-дипольного взаимодействия (механизм Ферстера) [16]. При этом возбужденными оказываются высокорасположенные энергетические состояния Er^{3+} , уровни которых могут быть значительно уширены вследствие флуктуаций электрических полей в данной твердотельной матрице (рис. 8). С учетом того, что в исследуемых структурах нанокристаллы

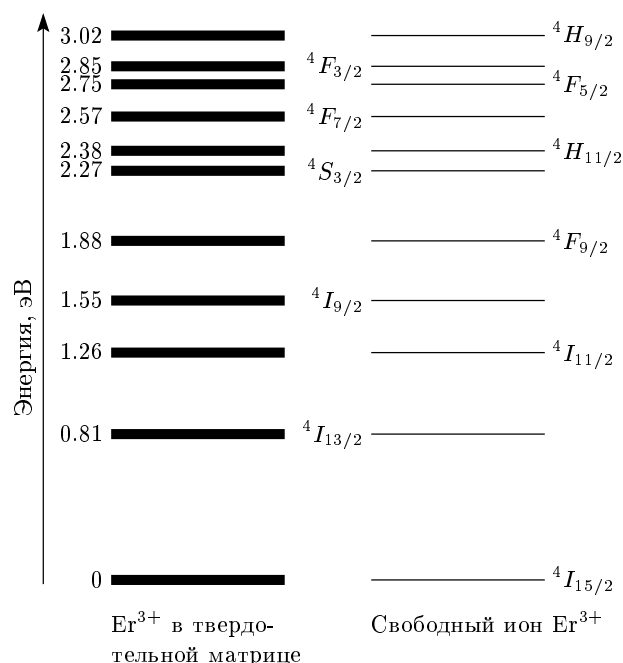


Рис. 8. Схематичная диаграмма электронных состояний свободного и помещенного в твердотельную матрицу иона Er^{3+}

расположены в оксидной матрице с высокой плотностью ($\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и вследствие этого разделены барьерами толщиной всего 1–3 нм, такой механизм передачи энергии от нанокристаллов к находящимся в матрице ионам представляется вполне вероятным. Тем более такой процесс возможен в случае, если ион Er^{3+} расположен непосредственно в нанокристалле или на его поверхности.

В структурах, имеющих нанокристаллы с $d = 2\text{--}3$ нм, эффективность возбуждения эрбиевой фотолюминесценции при передаче энергии от экситонов значительно возрастает (см. рис. 2). Спектр экситонной фотолюминесценции таких структур (рис. 1) располагается в области переходов с четвертого (${}^4F_{9/2}$), третьего (${}^4I_{9/2}$) и второго (${}^4I_{11/2}$) возбужденных состояний на основной уровень (${}^4I_{15/2}$) в ионе Er^{3+} (рис. 8). Это приводит к увеличению интеграла перекрытия спектра испускания кремниевых нанокристаллов (доноров энергии) и спектра поглощения ионов (акцепторов энергии), что увеличивает вероятность переноса энергии в механизме Ферстера [16].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены люминесцентные свойства многослойных структур nc-Si/SiO_2 . Показано, что энергия, поглощенная в нанокристаллах Si, может с высокой эффективностью передаваться расположенным в окружающем оксиде ионам Er^{3+} с последующим высвечиванием в области 1.5 мкм. Эффективность переноса энергии увеличивается с ростом энергии квантов накачки и уменьшением размеров нанокристаллов. Данные зависимости объясняются эффективным диполь-дипольным резонансным взаимодействием между экситонами в кремниевых нанокристаллах и возбужденными состояниями ионов Er^{3+} в окружающем нанокристаллы SiO_2 . При гелиевых температурах наблюдается дополнительное увеличение интенсивности эрбиевой фотолюминесценции, связанное с вкладом нерезонансных процессов с участием фононов, а также, возможно, с температурно-зависимым вкладом эрбиевых центров внутри нанокристаллов Si. Установлено, что в структурах с нанокристаллами диаметром 2 нм даже при комнатной температуре возможна настолько сильная связь экситонов с ионами Er^{3+} , что это приводит к повышению полного выхода излучательной рекомбинации по сравнению с нелегированными образцами. Высокая эффективность возбуждения эрбиевой фотолюминесценции,

достигаемая при комнатных температурах, на наш взгляд, может представлять практический интерес при разработке оптических усилителей и светоизлучающих устройств в диапазоне 1.5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант № RE2-2369), РФФИ (гранты №№ 02-02-17259, 03-02-16647), программ Минпромнауки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Pomrenke, P. B. Klein, and D. W. Langer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, MRS, Pittsburgh (1993), Vol. 301.
2. K. Iga and S. Kinoshita, *Progress Technology for Semiconductors Lasers*, Springer Ser. in Mater. Sci., Springer-Verlag, Berlin (1996), Vol. 30.
3. F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa et al., *J. Appl. Phys.* **78**, 3874 (1995).
4. W. Fuhs, I. Ulber, G. Weiser et al., *Phys. Rev. B* **56**, 9545 (1997).
5. E. A. Konstantinova, B. V. Kamenev, P. K. Kashkarov et al., *J. Non-Cryst. Sol.*, **282**, 321 (2001).
6. B. V. Kamenev, V. Yu. Timoshenko, E. A. Konstantinova et al., *J. Non-Crystall. Sol.* **299**, 668 (2002).
7. B. V. Kamenev, V. I. Emel'yanov, E. A. Konstantinova et al., *Appl. Phys. B* **74**(2), 151 (2002).
8. A. J. Kenyon, C. E. Chryssou, C. W. Pitt et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 367 (2002).
9. K. Watanabe, M. Fujii, and S. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **90**, 4761 (2001).
10. M. Schmidt, M. Zacharias, S. Richter et al., *Thin Sol. Films* **397**, 211 (2001).
11. M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 661 (2002).
12. D. J. Lokwood, Z. H. Liu, and J. M. Baribeau, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 539 (1996).
13. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
14. A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
15. J. Valenta, R. Juhasz, and J. Linnros, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1070 (2002).
16. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах*, Наука, Москва (1978).