

НАБЛЮДЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА Er^{3+} В МАТРИЦЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

А.А.Андреев, В.Г.Голубев¹⁾, **В.Ф.Мастеров**⁺, А.В.Медведев, А.Б.Певцов,
Н.А.Феоктистов, С.Б.Алдабергенова^{*2)} П.К.Тейлор^{*2)}

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251 Санкт-Петербург, Россия

^{*} University of Utah, Salt Lake City, UT 84112-0830, USA

Поступила в редакцию 22 ноября 1999 г.

В гидрогенизированном аморфном кремнии ($\alpha\text{-Si:H}$), подвергнутом низкотемпературному (150°) отжигу, обнаружена многокомпонентная штарковская структура, соответствующая переходу $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ в оболочке $4f^{11}$ ионов Er^{3+} . Наблюдение узких и интенсивных компонент свидетельствует о том, что ионы эрбия формируют высокоупорядоченное локальное окружение (нанокластеры Er-O-Si) в лабильной неупорядоченной структурной сетке $\alpha\text{-Si:H}$.

PACS: 61.43.Dq, 71.55.Jv, 78.55.-m

Характерной особенностью электронной структуры редкоземельных элементов (РЗЭ) является сильное экранирование частично заполненной внутренней $4f$ -оболочки электронами внешних оболочек. При помещении ионов РЗЭ в матрицу $4f$ -оболочка слабо взаимодействует с кристаллическим полем, создаваемым атомами ближайшего окружения. Основное расщепление $4f$ -состояний происходит в результате спин-орбитального взаимодействия. Кристаллическое поле лишь снимает вырождение спин-орбитально расщепленных уровней.

Атомоподобные спектры внутрицентральной $f-f$ -люминесценции в совершенных кристаллических полупроводниковых матрицах состоят из серий штарковских мультиплетов. В неупорядоченных полупроводниковых матрицах штарковская структура практически не регистрируется из-за сильного неоднородного уширения отдельных компонент мультиплетов.

В настоящей работе многокомпонентная структура спектра фотолюминесценции (ФЛ), соответствующая внутрицентральному переходу $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ в оболочке $4f^{11}$ ионов Er^{3+} , наблюдалась в неупорядоченном полупроводнике – аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном эрбием. Минимальная ширина штарковских компонент при 77 К достигала 2 мэВ. Данная величина соответствует обычно регистрируемой ширине штарковских компонент в спектрах излучения Er^{3+} -центров в кристаллическом кремнии [1,2]. Структура возгоралась после кратковременного (10–20 мин) низкотемпературного ($T < 200^\circ \text{C}$) отжига пленок $\alpha\text{-Si(Er):H}$.

На рис.1 представлены спектры ФЛ двух пленок $\alpha\text{-Si(Er):H}$, подвергнутых термическому отжигу при 150°C в атмосфере чистого азота. Данная температура отжига

¹⁾ e-mail: golubev@vgv.ioffe.rssi.ru

²⁾ S.B.Aldabergenova, P.C.Taylor.

значительно ниже, чем температура (400–500° С) начала кристаллизационного процесса в $\alpha\text{-Si(Er):H}$ [3]. Аморфность структурной сетки контролировалась методом рамановской спектроскопии [4]. Пленки получены сораспылением композитной Si-Er мишени при одновременном разложении реактивного газа в плазме магнетронного разряда [5] и плазмохимическим газофазным осаждением (PECVD) [6]. Температура осаждения равнялась 200° С. Источником возбуждения ФЛ служил аргоновый лазер (4880 и 5145 Å). Сигнал ФЛ регистрировался охлаждаемым германиевым фотодиодом.

Наблюдение столь узких линий ФЛ однозначно свидетельствует о том, что ионы эрбия находятся в высокоупорядоченном локальном окружении. При этом дисперсия длин межатомных связей и углов между ними в ближайшем локальном окружении ионов Er^{3+} не должна превышать значений, характерных для кристаллического кремния.

Известно, что аморфные тела представляют собой системы, замороженные в метастабильном состоянии, далеко от абсолютного минимума энергии [7]. Возможно, что вокруг внедренных в лабильную матрицу аморфного кремния [8] ионов Er^{3+} образуются метастабильные высокоупорядоченные локальные атомные конфигурации (нанокластеры). Наблюдаемая тонкая структура штарковских уровней отражает формирование подобных локальных конфигураций.

Отметим, что в кристаллическом кремнии примесные атомы располагаются в узлах или межузельных положениях решетки, которые характеризуются ограниченным числом конкретных локальных симметрий. Так, в кристаллическом кремнии, имплантированном эрбием ($10^{19} \text{Er}/\text{см}^3$) и кислородом ($10^{20} \text{O}/\text{см}^3$), после соответствующих термических отжигов ближайшими атомами в окружении эрбия по данным EXAFS оказываются 5.0 ± 0.5 атомов кислорода на среднем расстоянии $2.26 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Это очень близко к его окружению в Er_2O_3 (6 атомов кислорода на расстоянии 2.26 \AA) [9]. А наиболее вероятными локальными симметриями узлов, занятых ионами Er^{3+} , являются T_d , C_3 и D_{2d} [10].

Недавние результаты по исследованию тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) в $\alpha\text{-Si(Er):H}$, полученном методом распыления [11], позволяют предположить, что ближайшими соседями иона Er^{3+} в таком упорядоченном нанокластере могут быть, например, 2 или 3 атома кислорода (на среднем расстоянии $2.07\text{--}2.14 \text{ \AA}$) и атомы кремния ($3.10\text{--}3.17 \text{ \AA}$). Следовательно, при определенных условиях (метод приготовления, температура осаждения, температура отжига и пр.) в аморфном кремнии симметрия локального окружения ионов Er^{3+} , формирующего лигандное внутрикристаллическое поле, может оказаться ниже, чем в кристаллическом кремнии. Низкая симметрия и, вероятно, маленькие размеры образующихся Er–O–Si кластеров могут также существенно изменить гибридизацию зонных и примесных состояний. Следовательно, изменятся как энергетический спектр центров люминесценции, так и вероятности электронных переходов в сильно локализованной f -электронной системе. Данные изменения объясняют появление в экспериментальных спектрах ФЛ узких линий с сопоставимой интенсивностью, но значительно меньшей длиной волны, чем длина волны (15340 \AA) перехода между нижними подуровнями мультиплетов $4I_{13/2}$ и $4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в легированном эрбием кристаллическом кремнии [2, 12, 13]. Различие в соотношении интенсивности между компонентами и в числе компонент штарковской структуры, регистрируемое в

приготовленных разными технологическими методами пленках $a\text{-Si(Er):H}$ (рис.1), позволяет предположить возможность существования нескольких типов низкосимметричных эрбий-содержащих центров.

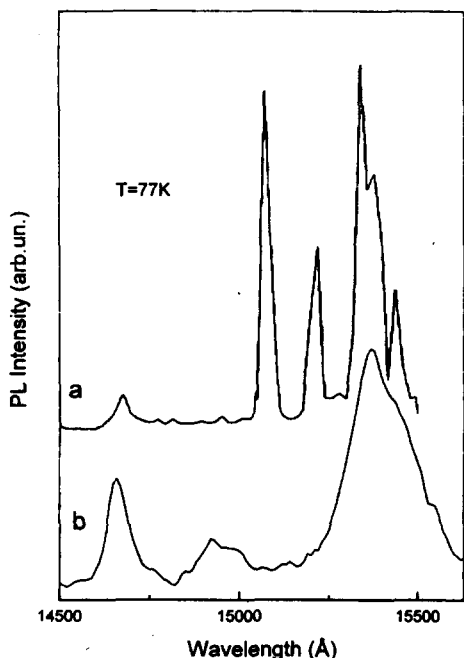


Рис.1. Спектры ФЛ при $T = 77\text{ K}$ двух пленок $a\text{-Si(Er):H}$, подвергнутых низкотемпературному (150°C) отжигу. Пленки получены магнетронным распылением (а) и методом PECVD (b)

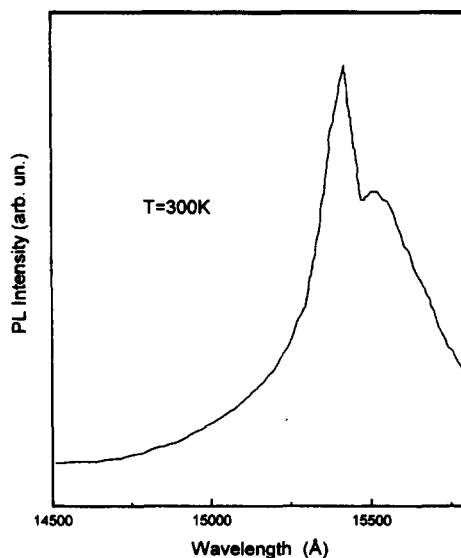


Рис.2. Спектр ФЛ при $T=300\text{ K}$ пленки $a\text{-Si(Er):H}$, осажденной методом магнетронного распыления и отожженной при $T = 350^\circ\text{C}$

Увеличение температуры отжига до 300°C приводило к почти полному исчезновению тонкой структуры спектров ФЛ и значительному уширению оставшихся линий. Это обусловлено повышением эффективности процесса геттерирования ионами эрбия атомов кислорода [9]. Высокой эффективности процесса способствует большая подвижность примесных атомов в аморфном кремнии при данной температуре [14]. Геттерирование, во-первых, приводит к уменьшению концентрации самых низкосимметричных излучательных центров, содержащих наименьшее число атомов кислорода в ближайшем окружении ионов Er^{3+} . Следовательно, исчезают линии переходов с длиной волны меньше 15340 \AA . При этом, соответственно, увеличивается концентрация центров с большим числом атомов кислорода. Во-вторых, геттерирование стимулирует увеличение статического беспорядка исходной структурной сетки аморфного кремния вблизи границ упорядоченных Er-O-Si нанокластеров, приводящего к неоднородному уширению линий излучения. В-третьих, оно увеличивает интенсивность [2, 9] оставшихся регистрируемых линий, в силу чего становится возможным наблюдение практически бесструктурной, сильной и широкой полосы ФЛ при комнатной температуре (рис.2).

Таким образом, в неупорядоченной матрице гидрогенизированного аморфного кремния ионы Er^{3+} могут выступать в качестве центров нуклеации метастабильных нанокластеров с высокоупорядоченной структурой. Наблюдение за эволюцией штарковского расщепления термов сильно локализованной f -электронной системы данных ионов является чувствительным исследовательским зондом для изучения процессов образования и разрушения таких кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект #98-02-17350), Международной научно-технической программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект #99-1107) и Национальной Академии Наук США.

-
1. H.Ennen, G.Pomrenke, A.Axmann et al., *Appl.Phys.Lett.* **46**, 381 (1985).
 2. J.Michel, J.L.Benton, R.F.Ferrante et al., *J.Appl.Phys.* **70**, 2672 (1991).
 3. A.B.Pevtsov, V.Yu.Davydov, N.A.Feoktistov et al., *Phys.Rev.* **B52**, 955 (1995).
 4. В.Г.Голубев, В.Ю.Давыдов, А.В.Медведев и др., *ФТТ* **39**, 1348 (1997).
 5. А.А.Андреев, В.Б.Воронков, В.Г.Голубев и др., *ФТП* **33**, 106 (1999).
 6. В.Б.Воронков, В.Г.Голубев, Н.И.Горшков и др., *ФТТ* **40**, 1433 (1998).
 7. Yu.M.Galperin, V.G.Karpov, and V.I.Kozub, *Adv.Phys.* **38**, 669 (1989).
 8. Дж.Люковски, У.Поллард, в кн. *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, выпуск II, *Электронные и колебательные свойства*, под ред. Дж.Джоунупулоса, Дж.Люковски, М.: Мир, 1998, с.377 [G.Lucovsky, W.B.Pollard, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon*, II, *Electronic and Vibrational Properties*, Eds. J.D.Joannopoulos & G.Lucovsky, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer-Verlag, 1984].
 9. A.Terrasi, G.Franzo, S.Coffa et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1712 (1997).
 10. D.E.Wortman, C.A.Morrison, and J.L.Bradshaw, *J. Appl. Phys.* **82**, 2580 (1997).
 11. C.Piamonteze, A.C.Iniguez, L.R.Tessler et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4652 (1998).
 12. Y.S.Tang, K.C.Heasman, W.P.Gillin et al., *Appl.Phys.Lett.* **55**, 432 (1989).
 13. H.Przybylinska, W.Jantch, Yu. Suprunin-Belevitch et al., *Phys.Rev.* **B54**, 2532 (1996).
 14. J.Kakalios, R.A.Street, and W.B.Jackson, *Phys.Rev.Lett.* **59**, 1037 (1987).