



**UvA-DARE (Digital Academic Repository)**

**Time-Resolved Spectroscopy of Energy Transfers in Optoelectronic Media**

Izeddin Aguirre, I.

[Link to publication](#)

*Citation for published version (APA):*

Izeddin Aguirre, I. (2008). Time-Resolved Spectroscopy of Energy Transfers in Optoelectronic Media  
Amsterdam

**General rights**

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Disclaimer/Complaints regulations**

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <http://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

# Samenvatting

Deze thesis beschrijft PhD promotieonderzoek betreffende spectroscopie in optoelektronische media, voltrokken op het Van der Waals-Zeeman Instituut voor Experimentele Fysica op de Universiteit van Amsterdam gedurende de jaren 2003 tot en met 2007. Vanuit een experimentele benadering worden in het onderzoek verscheidene aspecten behandeld aangaande energieoverdracht in het bovengenoemde materiaal, waarbij gebruik gemaakt wordt van een range aan elektro- en fotoluminescentie spectroscopie technieken. Deze worden bestuurd vanuit een fundamentele invalshoek en conclusies worden getrokken met het oog op toekomstige praktische toepassingen. Theoretische beschouwingen zijn uitgevoerd om de data te interpreteren en microscopische modellen voor te stellen.

De Introductie beschrijft de motivatie voor het verrichte onderzoek. Nadat er wordt geattendeerd op het belang van het gebruik van elektronica—en zodoende het element silicium—in de huidige maatschappij: de *silicon age*, worden de fundamentele fysische limieten te berde gebracht. Hiervoor dienen adequate oplossingen worden bestudeerd en ontwikkeld. Wegens de vele nadelige effecten is *photonics*—*i.e.* het gebruik van fotonen in plaats van elektronen als informatiedragers—een aantrekkelijke aanpak voor het oplossen en vermijden van complicaties die zich voordoen. Het doteren van halfgeleiders met zeldzame aardmetalen—met name erbium met een emissiegolflengte die optimaal is voor telecommunicatieve doeleinden—en het gebruik van nanogestruktureerd silicium zijn twee prominente voorbeelden voor silicium *photonics*. Van beide zijn verscheidene aspecten bestudeerd en uiteengezet in deze thesis.

Na het beschrijven van de motivatie van het onderzoek zullen er in de Introductie tevens basisconcepten van de gecondenseerde materie worden besproken die noodzakelijk zijn om een fundamenteel begrip te krijgen voor de uitgevoerde experimenten: de definitie van een halfgeleider materiaal, waarbij wordt ingegaan op de optische eigenschappen, een korte beschrijving van het element silicium en het concept van optisch doteren van een halfgeleider met zeldzame aardmetalen en silicium nanokristallen.

In Hoofdstuk 1 wordt een diepgaand onderzoek gepresenteerd aangaande

de optische eigenschappen van silicium gedoteerd met erbium-ionen. In de eerste Paragraaf 1.1 worden de fundamentele aspecten behandeld betreffende energieoverdracht tussen het *host* materiaal silicium en het optisch actieve materiaal (het zeldzame aardion erbium). Op het sample, erbium-gedoteerd silicium in een nanolagen-configuratie, worden met behulp van het gebruik van een Vrije Elektronen Laser *two-color* spectroscopie experimenten verricht om bewijs te vergaren over de rol van een erbium-gerelateerd donor niveau wat een belangrijke rol speelt in de optische excitatie van erbium via het *host* materiaal. Met de verkregen resultaten in ogenschouw genomen wordt er innovatief excitatiemechanisme in dit systeem voorgesteld en gedemonstreerd.

Waar het eerste gedeelte van Hoofdstuk 1 meer gericht is op de fundamentele aspecten van de optische excitatie van erbium-gedoteerd bulk silicium, wordt er in Paragraaf 1.2 besproken welke mogelijkheden er zijn omtrent toepassingen met het systeem met multi-nanolagen configuratie. Er wordt een CMOS compatibel elektro-optische schakelaar met geheugen-functie gedemonstreerd, die boven cryogene temperaturen functioneert en elektrisch aangestuurde optische *write-read-erase* functionaliteit vertoont; ook wordt er een op erbium-gedoteerd silicium gebaseerd *cross point memory array* geopperd als geheugen fotonisch apparaat.

Hoofdstuk 2 focust op de sensibilisering van erbium met silicium nanokristallen in een siliciumdioxide matrix. Dit systeem combineert de positieve eigenschappen van erbium-gedoteerd bulk silicium met die van erbium-gedoteerd siliciumdioxide. Een belangrijk aspect van dit systeem is de hoge excitatie crosssectie van de optische excitatie van erbium via silicium nanokristallen (vergelijkbaar met die van erbiumexcitatie via bulk silicium). Naast dit aspect is de thermische stabiliteit van de fotoluminescentie van erbium geïmplementeerd in een siliciumdioxide matrix eveneens van groot belang. Mitsdien is het begrip van de sensibilisering van erbium met behulp van silicium nanokristallen van cruciaal belang om een optimale ontwikkeling van de mogelijkheden met dit materiaal te verkrijgen. Om dit te bereiken zijn er hoog-resolutie tijdgerelateerde spectroscopie metingen verricht (uitgevoerd met het gebruik van een *photon counter*) op een serie samples, die geselecteerd zijn wegens het vertonen van zowel erbium als silicium nanokristal fotoluminescentie.

In de eerste Paragraaf 2.1 van het hoofdstuk wordt een snelle erbium-gerelateerde fotoluminescentie component, gesensibiliseerd door silicium nanokristallen, met een karakteristieke vervaltijd in de orde van nanoseconden gerapporteerd; deze is tussen de vijf en zes ordes van grootte kleiner dan de gebruikelijk gerapporteerde vervaltijden van erbium fotoluminescentie. De excitatie en de-excitatie van deze snelle component, die plaatsvindt in de eerste microseconde na de excitatiepuls van de laser, verschijnt voor de normaal ge-

rapporteerde microseconde excitatie van erbium door silicium nanokristallen. Een Auger proces gerelateerd aan overgangen van ladingsdragers tussen gekwantiseerde niveaus van silicium nanokristallen wordt voorgesteld als mechanisme achter deze snelle fotoluminescentie band. Aan de hand van dit nieuwe bewijs kan een al lang bestaand probleem van verlies van optische activiteit van erbium na sensibilisering door silicium nanokristallen worden verklaard en wordt er aangetoond dat tot 50

De volgende Paragraaf 2.2 beschrijft tot in details het model voorgesteld in 2.1 en er wordt besproken hoe de energieoverdracht tussen silicium nanokristallen en erbium tot stand komt. Verschillende fotoluminescentie emissiebanden worden geïdentificeerd en hun kinetica wordt in detail onderzocht. Een uitgebreid model van het mechanisme van energieoverdracht voor lichtgeneratie in het systeem wordt voorgesteld. In het bijzonder worden de fotoluminescentiespectra, hoge-resolutie fotoluminescentie kinetica en de metingen van de excitatie cross-secties gecombineerd met berekeningen van de verschillende mogelijke excitatie en de-excitatie mechanismen in het systeem, om een consistente microscopische beschrijving van het sensibiliseringseffect en de beperkingen daarvan te kunnen geven.

Eén van de gevolgen van het model dat in Paragraaf 2.1 wordt voorgesteld en dat in Paragraaf 2.2 verder wordt ontwikkeld, is het verschijnen van een tweede excitatie-mechanisme wanneer een foton met voldoende kwantumenergie door een silicium nanokristal wordt geabsorbeerd. In dit geval bestaat er een mogelijkheid dat dit foton zijn energie “verdeelt” wat leidt tot twee excitatieprocessen. In het zogenaamde *kwantumsplitsingproces*, kan één hoog energetisch foton in twee of meerdere energiequanta worden verdeeld. Het onderwerp van onderzoek van Paragraaf 2.3 is het splitsen van fotonen met silicium nanokristallen, waarbij nabijgelegen erbiumionen en naburige nanokristallen worden gebruikt om dit effect mogelijk te maken. De experimenten tonen aan hoe de relatieve kwantumefficiëntie van het excitatiemechanisme toeneemt boven een bepaalde energiedrempelwaarde van een geabsorbeerd foton; deze is gedefinieerd als de som van de bandkloofenergie van het silicium nanokristal en de noodzakelijke excitatie-energie van de naburige *probe* (een erbiumion dan wel een andere nanokristal). Dit wordt verklaard door een eerste excitatie toe te schrijven aan het intraband koelen van een “hete” ladingsdrager - gecreëerd door de absorptie van een inkomend foton - binnen de gekwantiseerde niveaus van nanokristal. Vervolgens vindt er een secundaire excitatie plaats door middel van de interband recombinatie van het elektron-gat paar.

De gemeten toename van de kwantumefficiëntie in het geval van kwantumsplitsing door silicium nanokristallen is van groot belang voor fotonvoltaïsche

toepassingen. In zonnecellen wordt een wezenlijk deel van de inkomende fotonenergie in de hoge-energie-range van het zonnespectrum omgezet in warmte, aangezien het teveel aan energie van het geabsorbeerde foton in kinetische energie van het elektron-gat paar wordt omgezet; dit is één van de beperkende factoren voor de efficiëntie van zonnecellen. Zoals besproken in Paragraaf 2.3, kan het *space-separated quantum cutting* proces tussen silicium nanokristallen uitermate geschikt zijn voor een aanzienlijke verbetering van fotonvoltaïsche apparaten.

Tot slot in Hoofdstuk 3, worden de optische eigenschappen van de erbium-gedoteerde grote-bandkloof-materialen onderzocht. In Paragraaf 3.1 worden fotoluminescentie en excitatie fotoluminescentie spectroscopie toegepast op erbium-gedoteerd galliumnitride. Met de verkregen resultaten wordt de multiplicititeit van de erbiumposities in het host rooster besproken. In Paragraaf 3.2 wordt de potentie van het gebruik van erbium voor middel-infrarode emissie bij de golflengte van  $2.7 \mu\text{m}$  (de overgang van het tweede naar het eerste geëxciteerde niveau) bestudeerd. Om dit te doen wordt een groot-bandkloof fluoridekristal gebruikt, waarin de introductie van erbium in alleen substituti-onele posities resulteert, om begrip van het erbium-gedoteerde galliumnitride systeem te versimpelen. Door de tijdafhankelijkheid van de fotoluminescentie voor verscheidene overgangen van het erbiumion te registreren, wordt de levensduur van de hogere energieniveaus bepaald en de resultaten wijzen erop dat in beide host materialen de middel-infrarode emissie plaats zou kunnen vinden.