

Формирование оптически активных центров в пленках аморфного гидрированного кремния при легировании эрбием

© М.М. Мездрогина, М.П. Аннаорова, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, Н. Назаров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 декабря 1998 г. Принята к печати 25 февраля 1999 г.)

На пленках $a\text{-Si:H}$, легированных Er различной чистоты, наблюдалась фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм. Показано, что дополнительное введение кислорода активирует ионы Er. Рассматривается вопрос о влиянии на ФЛ силицидов и дефектов в пленках аморфного кремния $a\text{-Si:H}$ и в кристаллическом кремнии $c\text{-Si}$.

Перспектива использования пленок аморфного гидрированного кремния, легированного эрбием, ($a\text{-Si:H(Er)}$) для изготовления фото- и электролюминесцентных приборов появилась после того, как удалось наблюдать в них люминесценцию на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм вблизи комнатной температуры [1]. Широкий интерес исследователей к изучению монокристаллического ($c\text{-Si}$) и аморфного гидрированного ($a\text{-Si:H}$) кремния с примесью эрбия обусловлен возможностью с использованием кремниевой технологии интегрирования приборов на основе данного материала, работающих на длине волны, соответствующей минимуму потерь, минимальной дисперсии в волоконно-оптических линиях связи. Известно, что технология осаждения пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ не накладывает каких-либо ограничений на величины концентрации металлических и газовых примесей.

В работах [2–4] было показано, что интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) зависит от концентрации эрбия (C_{Er}), увеличивается при отжиге, при дополнительном введении кислорода в случае использования магнетронного распыления для осаждения пленок, при использовании ионной имплантации для введения эрбия в неупорядоченную структурную сетку $a\text{-Si:H}$. При использовании многоэлектродной системы для получения пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ дополнительное введение кислорода приводило к уменьшению интенсивности ФЛ [2].

На основании данных, полученных в работе [5], считается, что излучающими центрами в $c\text{-Si}$, в $a\text{-Si:H(Er)}$, а также в $a\text{-Si:H(Er)}$, подвергнутом высокотемпературному отжигу, являются кластеры окисла эрбия Er–O. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{169}Er (^{169}Tm) показано, что оптически активными центрами ФЛ в $a\text{-Si:H(Er)}$ являются кластеры, структура которых, как и в $c\text{-Si}$, соответствует окислу Er_2O_3 . Показано также, что природа кластеров, образуемых атомами эрбия и кислорода в $c\text{-Si}$ и $a\text{-Si:H}$, различна по локальному окружению: в $c\text{-Si}$ структура близка к кристаллической структуре Er_2O_3 , а в пленках $a\text{-Si:H}$ — несколько иная. Образование кластеров, даже несмотря на высокотемпературный отжиг, происходит в аморфной фазе. Однако до сих пор остается невыясненным вопрос о процессе формирования оптически активных кластеров окиси эрбия в аморфной фазе при введении эрбия, кислорода в процессе роста и при введении этих же примесей методом имплантации в $c\text{-Si}$.

Цель данной работы состоит в исследовании процесса формирования оптически активных кластеров в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ при использовании метода магнетронного распыления мишени и при высокочастотном (ВЧ) распылении с использованием многоэлектродной системы.

В работе [6] было показано, что интенсивность ФЛ в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных магнетронным распылением, всегда больше, чем в пленках, полученных ВЧ распылением. Кроме того, было выяснено, что введение примеси кислорода в концентрации, на порядок превышающей концентрацию эрбия, приводит к увеличению ФЛ в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных методом магнетронного распыления, а понижение концентрации кислорода приводит к реализации окружения ионов эрбия, характерного для силицида эрбия ErSi_2 , который, как показано в работе [5], является оптически неактивным центром. В то же время известно, что при введении железа в $c\text{-Si}$ также наблюдается ФЛ на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм, а в качестве оптически активных центров выступают, как предполагается в работе [7], преципитаты силицида железа $\beta\text{-FeSi}_2$. Появление преципитатов FeSi_2 наблюдалось и при введении ^{57}Fe в пленки $a\text{-Si:H}$ методом мессбауэровской спектроскопии [8]. В $c\text{-Si}$ наблюдалась ФЛ при $\lambda = 1.54$ мкм без введения каких-либо примесей, что авторы объясняют наличием дислокаций в исследуемых образцах [9]. В работе [10] было показано, что при введении ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) (Dy, Cd, Tb, Nd, Eu) в неупорядоченную структурную сетку $a\text{-Si:H}$ наблюдается значительное влияние их на спектр локализованных состояний хвостов разрешенных зон, собственных дефектов структуры типа состояний D^- , D^0 , D^+ . Внутрицентровые оптические переходы, связанные с изолированными заряженными центрами РЗЭ, не были обнаружены, что предположительно может свидетельствовать об образовании примесями РЗЭ сложных комплексов в матрице $a\text{-Si:H}$. Показано, что все РЗЭ, кроме Eu, образуют акцепторные уровни в зазоре подвижности в пленках $a\text{-Si:H}$. В то же время в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ ФЛ на длине волны 1.54 мкм наблюдается только в случае n -типа проводимости.

Кинетика роста пленок в процессе магнетронного распыления отличается от кинетики роста пленок $a\text{-Si:H}$ при использовании ВЧ распыления с использованием многоэлектродной системы. При магнетронном распыле-

нии преобладающим является механизм роста, приводящий к появлению ярко выраженной столбчатой (колончатой) микроструктуры вследствие большой эффективной концентрации электронов в плазменном промежутке. Наружные поверхности "столбов" имеют большую концентрацию дефектов, обусловленных наличием оборванных кремний-кремниевых, кремний-кислородных, кремний-водородных связей дигидридов SiH₂ (по данным инфракрасной спектроскопии полосы поглощения 1060 и 2100 см⁻¹). Развитая микроструктура поверхности пленок является одним из определяющих факторов образования окислов эрбия. В случае использования многоэлектродной системы при ВЧ распылении в смеси газов силана, аргона и водорода столбчатая микроструктура по данным исследований как на отражение, так и на просвет не наблюдается, хотя и видны неоднородности с размерами, не превышающими 200 ÷ 300 мкм; основной тип связей кремния с водородом — моногидриды SiH (по данным инфракрасной спектроскопии, отсутствует полоса поглощения 1060 см⁻¹, имеется полоса поглощения 2000 см⁻¹, интенсивность полосы 2100 см⁻¹ небольшая) [11].

Эксперимент

Пленки a-Si:H(Er) были получены методом магнетронного распыления мозаичной мишени, состоящей из монокристаллического кремния и эрбия, а также методом ВЧ распыления в многоэлектродной системе. Был использован эрбий различной чистоты: многократно переплавленный во взвешенном состоянии в атмосфере гелия, в вакууме (тип 1) и эрбий обычной очистки (тип 2). Эрбий обычной очистки, как правило, содержит не менее 0.10 ÷ 0.12% газовых примесей, не менее 0.15 ÷ 0.20% органических примесей (см. таблицу). Вследствие большой упругости пара большинства окислов эрбия, органических примесей после плавки исходного эрбия во взвешенном состоянии содержание их уменьшается. Температура осаждения, скорость роста были постоянными и равнялись соответственно 250°С и 2 Å/с. Кислород вводился в процессе осаждения при ВЧ распылении из паров воды, при магнетронном распылении из газовой фазы.

В качестве подложек служили: плавленый кварц и c-Si марки КЭФ-10 — для последующих измерений электролюминесценции, марки КДБ-10 — для инфракрасной спектроскопии.

Результаты химического анализа Er по металлическим и газовым примесям

Содержание металлических примесей, вес %							Содержание газовых примесей, вес %			
Y	Dy	Cu	Tb	Yb	Fe	общее	N ₂	O ₂	H ₂	общее
0.04	0.03	0.002	0.02	0.03	0.001	0.14	0.04	0.12	0.001	0.16

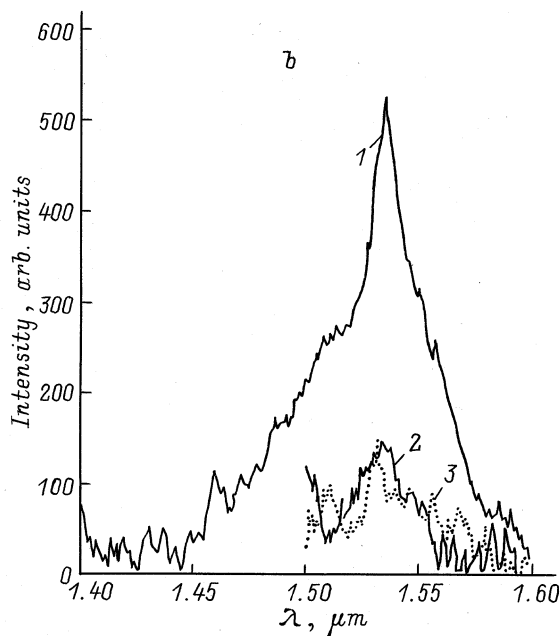
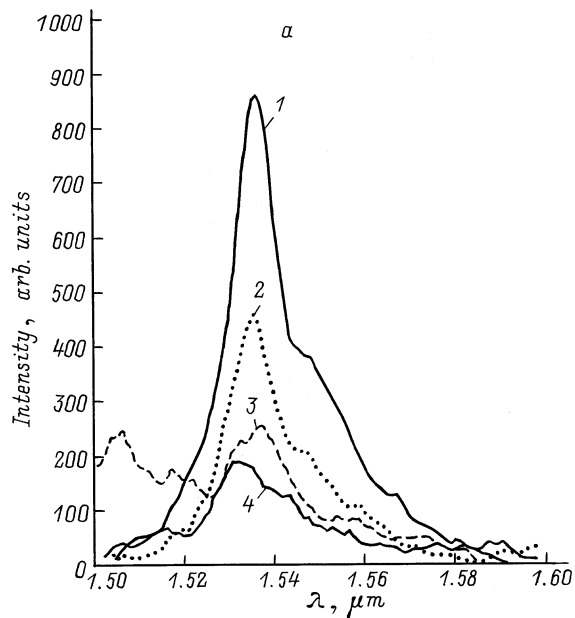


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок a-Si:H(Er). a — Er (тип 1); C_{Er}, %: 1 — 1.08, 2 — 0.79, 3 — 0.34, 4 — 1.42. T = 77 К. b — Er (тип 2); C_{Er}, %: 1 — 1.08, 2 — 0.79, 3 — 0.34; T = 300 К.

Измерение ФЛ пленок a-Si:H(Er) производилось на автоматизированной установке КСВУ-23 в режиме синхронного детектирования. В качестве приемника использовался охлаждаемый германиевый фотодиод. Возбуждение ФЛ осуществлялось линией 4880 Å аргонового лазера мощностью 50 мВт.

На рис. 1, a, b приведены спектральные зависимости интенсивности ФЛ (при температурах T = 77 и 300 К) от концентрации эрбия в пленках a-Si:H(Er), полученных методом магнетронного распыления с использованием

эрбия (тип 1) при введении кислорода (величина натекания $0.03 \text{ см}^3/\text{с}$). Наблюдается ФЛ на длине волны $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$, интенсивность которой максимальна при концентрации $C'_{\text{Er}} = 1.08\%$.

При использовании эрбия (тип 1) той же концентрации без введения кислорода полоса ФЛ $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ не наблюдается. В работе [5], где использовался Er без специальной очистки, показано, что максимальная интенсивность ФЛ наблюдается при концентрации эрбия на уровне 10^{20} см^{-3} , т.е. C''_{Er} составляет проценты. Можно отметить, что $C'_{\text{Er}} = C''_{\text{Er}}$. Температурные зависимости интенсивности ФЛ исследуемых пленок $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных с использованием эрбия типа 1 с добавкой кислорода и типа 2, практически одинаковы.

Исследованы зависимости интенсивности ФЛ пленок $a\text{-Si:H(Er)}$, полученных методом ВЧ распыления при постоянной концентрации эрбия при напуске паров воды в процессе осаждения. Оказалось, что интенсивность ФЛ резко уменьшается при введении паров воды, т.е. кислородсодержащей примеси. Вода в условиях ВЧ разряда, как известно, диссоциирует на компоненты H и OH. OH-группа является активным компонентом, участвующим в гетерогенных реакциях на поверхности растущей пленки и способствующим появлению дигидридных связей кремния с водородом (полоса поглощения 2100 см^{-1}). Следствием протекания реакций с участием гидроксильных групп на поверхности растущей пленки является, по-видимому, образование оптически неактивных центров: интенсивность ФЛ уменьшается. Считать ли, что именно появление силицида эрбия ответственно за спад ФЛ (по данным мессбауэровской эмиссионной спектроскопии именно силицид эрбия обнаружен в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ с малой интенсивностью ФЛ), или предположить, что образование силицида эрбия способствует изменению спектра локализованных состояний в зазоре подвижности (изменению зарядового состояния дефектов вследствие эффекта "геттерирования"), — один из вопросов в изучении природы оптически активных центров не только в $a\text{-Si:H(Er)}$, но и в $c\text{-Si(Er)}$. Аналогичная зависимость получена при исследовании влияния концентрации кислорода на интенсивность ФЛ в GaN(Er) : при концентрации кислорода $C_{\text{O}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ интенсивность ФЛ при $T = 300 \text{ К}$ падает и лишь при величине $C_{\text{O}} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ интенсивность ФЛ резко возрастает [11–13].

В случае использования многоэлектродной системы введение кислорода происходит из паров воды, давление которых не должно превышать $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, что, вероятно, мало для образования оптически активных центров в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$.

Формирование оптически активных центров при использовании магнетронного распыления происходит следующим образом: при использовании эрбия типа 2 комплексы Er–O вылетают непосредственно из мозаичной мишени. Энергия электронов недостаточна для их диссоциации, и комплекс Er–O попадает на поверхность растущей пленки. Гетерогенные реакции на поверхности

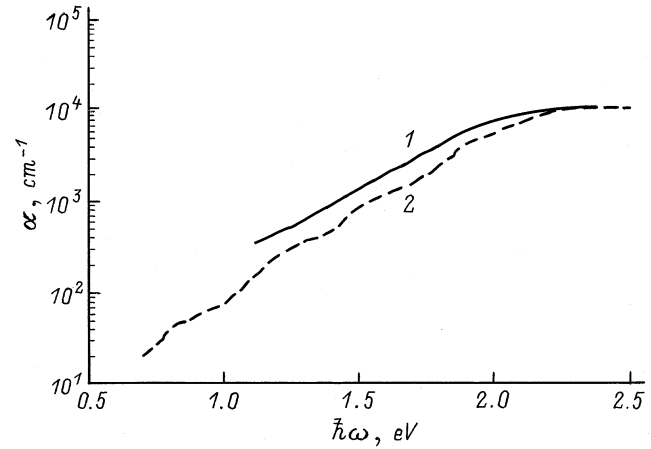


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ (1) и $a\text{-Si:H(Fe)}$ (2) при $T = 300 \text{ К}$.

растущей пленки не играют существенной роли, поскольку температура подложки не превышает $250 \div 300^\circ\text{C}$. При использовании эрбия типа 1 мозаичная мишень обеспечивает поступление атомов эрбия на поверхность растущей пленки. Когда кислород дополнительно не вводится, по всей вероятности, образуется силицид эрбия — полоса ФЛ $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ не наблюдается при концентрации эрбия типа 1, равной концентрации эрбия типа 2. Введение кислорода приводит к увеличению интенсивности ФЛ с увеличением концентрации Er до $C_{\text{Er}} = 1.08\%$. Дальнейшее повышение концентрации Er приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Увеличение концентрации эрбия, по-видимому, приводит к увеличению размеров неоднородностей, т.е. к изменению зарядового состояния, концентрации дефектов неупорядоченной структурной сетки $a\text{-Si:H}$. В работах [10,14] показано, что увеличение концентрации РЗЭ при легировании пленок $a\text{-Si:H}$ приводит к немономонному увеличению темновой проводимости, уменьшению величины энергии активации температурной зависимости темновой проводимости, хотя ширина оптической запрещенной зоны практически не изменяется. Вопрос о природе оптически активных центров пока что остается открытым, несмотря на имеющиеся данные о наличии окиси эрбия в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$, в которых наблюдается интенсивная ФЛ на длине волны 1.54 мкм [5,8].

При сопоставлении данных по измерениям оптического пропускания на пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ и $a\text{-Si:H(Fe)}$ (рис. 2) можно видеть, что величины поглощения на дефектах в них практически одинаковы. FeSi_2 , как следует из работы [7], — оптически активный центр. На основе структуры Si-FeSi_2 в [14] были изготовлены светодиоды, работающие на длине волны 1.54 мкм . Предположение об оптической неактивности другого силицида, ErSi_2 , основано лишь на факте, что ErSi_2 обнаружен в пленках, где интенсивность ФЛ мала [15].

Дополнительное введение иттербия наряду с эрбием в пленки $a\text{-Si:H}$ не привело к существенным изменениям

спектров ФЛ: линия $\lambda = 1.04$ мкм, характерная для внутрицентровых переходов Yb, не наблюдалась; не наблюдалось и изменение интенсивности ФЛ на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм.

Заключение

Таким образом, природа ФЛ в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ при $\lambda = 1.54$ мкм на настоящий момент остается в стадии исследования. Существенна активация ионов эрбия при введении кислорода вследствие образования Er_2O_3 , что характерно и для $c\text{-Si}$. Наряду с этим вопрос о роли силицида (ErSi_2) и дефектов типа оборванных связей Si-Si остается открытым.

Авторы выражают благодарность А.В. Медведеву и А.Б. Певцову за измерения ФЛ.

Список литературы

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomkenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett., **43**, 943 (1983).
- [2] Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова, М.М. Мездрогина, В.Г. Голубев, А. Sturm, W. Fuhs. ФТП, **30**, 820 (1996).
- [3] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Jassievich, B.P. Zaharchenya. Appl. Phys. Lett., **67**, 3599 (1995).
- [4] A. Polman, G.N. Van den Hoven, J.S. Custer, J.H. Shin, R. Serna, P.F.A. Alkemade. J. Appl. Phys., **77**, 1256 (1995).
- [5] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, М.М. Мездрогина, Е.И. Теруков. ФТП, **32**, 68 (1998).
- [6] T. Ostereich, C. Swiatkowski, I. Broser. Appl. Phys. Lett., **56**, 446 (1990).
- [7] D.N. Leong, M.A. Harry, K.J. Reeson, K.P. Homewood. Appl. Phys. Lett., **68** (12), 1649 (1996).
- [8] А.Р. Регель, П.П. Серегин, Ф.С. Насрединов, М.М. Мездрогина, М.С. Аблова. ФТП, **22**, 162 (1988).
- [9] S. Lanzerstorfer, M. Stepikove, J. Hartung, C. Skierbisz, W. Jantch. Mater. Sci. Forum, **258–263**, 1509 (1997).
- [10] Ж. Агаев, В.А. Васильев, И.А. Елизаров, М.М. Мездрогина. ФТП, **29**, 799 (1995).
- [11] М.М. Мездрогина, П.П. Серегин, Ф.С. Насрединов, А.Ф. Бардамид, В.А. Хайдаров. Неорг. матер., **27**, 1123 (1989).
- [12] A. Ferrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F.D. Acapito, S. Mobilio. Appl. Phys. Lett., **79**, 1712 (1997).
- [13] D.M. Hansen, R. Zhang, N.R. Perkins, S. Salfi, L. Zhang, K.L. Bray, T.F. Kurch. Appl. Phys. Lett., **72**(10) (1998).
- [14] D. Leong, M.A. Harry, K.J. Reeson, K.P. Homewood. Nature, **387**, 686 (1997).
- [15] А.М. Шмырева, Т.В. Семикина, М.Г. Душейко, Н. Бишена. Тез. докл. всерос. симп. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (СПб., 1998) с. 144.

Редактор Л.В. Шаронова

Optically active centers in hydrogenated amorphous silicon films under erbium doping

M.M. Mezdrogina, M.P. Annaorazova, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Er-doped $a\text{-Si:H}$ films have been investigated. Er for doping was prepared by a preliminary levitation melting in vacuum and helium atmosphere; $1.54 \mu\text{m}$ photoluminescence was observed only under co-doping films with erbium and oxygen. Activation of Er ions by oxygen ions was compared against possible role of defects and silicides in silicon for the explanation of photoluminescence in $a\text{-Si:H}$ films and in $c\text{-Si}$.