

# Фотолюминесценция пленок $a\text{-Si:H}$ , легированных эрбием из металлорганического соединения $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$ в процессе плазмохимического газофазного осаждения

© В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, Н.И. Горшков\*, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Д.Н. Суглобов\*, Н.А. Феоктистов

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

\*Научно-производственное объединение "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина", 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 1998 г.)

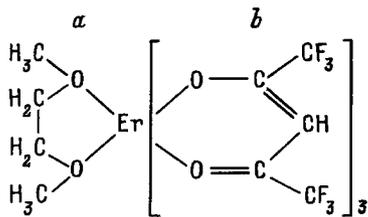
В рамках стандартной низкотемпературной ( $< 300^\circ\text{C}$ ) технологии PE CVD получены пленки  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ , излучающие в области  $1.54\ \mu\text{m}$  при комнатной температуре. В качестве источника Er использован специально синтезированный фторосодержащий металлорганический комплекс  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$  ( $\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ ,  $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), обладающий низкой (порядка  $100^\circ\text{C}$ ) температурой перехода в газовую фазу при рабочих давлениях (0.1–0.5 Torr) метода PE CVD. Исследованы особенности спектров фотолюминесценции  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$  в диапазоне  $0.5\text{--}1.7\ \mu\text{m}$  при  $T = 77$  и  $300\ \text{K}$ . Наличие фотопроводимости в синтезированных пленках свидетельствует об их удовлетворительном электронном качестве.

Интерес к материалам на основе кремния, легированного эрбием, связан в первую очередь с перспективой создания кремниевых оптоэлектронных приборов, работающих в диапазоне  $1.5\ \mu\text{m}$ , что совпадает с областью минимума потерь и дисперсии в волоконно-оптических линиях связи. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ), легированные эрбием, проявляют повышенную по сравнению с кристаллическим Si интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны  $1.54\ \mu\text{m}$  и слабое температурное гашение [1,2]. Используются два основных способа для введения Er в  $a\text{-Si:H}$ : 1) ионная имплантация [3]; 2) магнетронное распыление в атмосфере силана мозаичной эрбий-кремниевой мишени [1,4]. В обоих случаях синтезированные пленки демонстрировали ФЛ в области  $1.54\ \mu\text{m}$  при комнатной температуре. Недостатком этих методов является высокая концентрация собственных дефектов в пленках, затрудняющая их дальнейшее использование для создания оптоэлектронных приборов. В [5,6] для синтеза  $\text{Si}(\text{Er})$  пленок была использована одна из модификаций технологии плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition — PE CVD), обычно применяемой для получения пленок  $a\text{-Si:H}$  приборного качества. Эрбий вводился в пленку из металлорганических соединений  $\text{tris}(2, 2, 6, 6\text{-tetramethyl-3, 5-heptanedionato})\text{erbium}(\text{III})$  [5] и  $\text{tris}(\text{bis trimethyl silyl amido})\text{erbium}(\text{III})$  [6] в процессе PE CVD при  $T = 430^\circ\text{C}$  в условиях циклотронного резонанса, что обеспечивало эпитаксиальный рост Si. В этом случае ФЛ на длине волны  $1.54\ \mu\text{m}$  была зарегистрирована при гелиевых температурах. Важно отметить, что использование оптимально подобранного металлорганического соединения (МОС) в качестве легирующего компонента в процессе PE CVD может обеспечить внедрение эрбия в растущую пленку в виде оптически активных эрбиевых комплексов, сформированных в структуре МОС.

В настоящей работе с помощью стандартной низкотемпературной ( $< 300^\circ\text{C}$ ) технологии PE CVD [7], обычно используемой для формирования отдельных слоев и многослойных структур  $a\text{-Si:H}$  приборного качества для солнечных батарей, получены пленки  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$  и исследована их ФЛ при азотной и комнатной температурах. Легирование пленок эрбием осуществлялось непосредственно в процессе осаждения  $a\text{-Si:H}$  из специально синтезированного металлорганического комплекса  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$  ( $\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ ,  $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ). Особенности данного соединения являются устойчивостью к воздействию влаги воздуха и низкая температура сублимации:  $100\text{--}120^\circ\text{C}$  при давлении порядка 0.1 Torr. Краткое сообщение об использовании комплекса  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$  для получения излучающих на длине волны  $1.54\ \mu\text{m}$  пленок  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$  опубликовано в работе [8].

## 1. Приготовление образцов

Особое внимание было обращено на выбор металлорганического соединения, обеспечивающего введение в пленку ионов  $\text{Er}^{3+}$  в соответствующем химическом окружении, необходимом для превращения эрбия в оптически активный центр. Установлено [9,10], что примеси С, О, F способствуют увеличению интенсивности излучения на длине волны  $1.54\ \mu\text{m}$  в легированном эрбием кремнии. Среди упомянутых примесей ион фтора имеет наименьший радиус, вследствие чего фторидное окружение эрбия приводит к меньшим искажениям кремниевой решетки и, возможно, к сужению линии  $1.54\ \mu\text{m}$  [11]. Отметим также, что аналогично водороду фтор широко используется в пленках аморфного кремния в роли пассиватора оборванных связей [12], что приводит к подавлению центров безызлучательной рекомбинации. Кроме того, большая



**Рис. 1.** Строение комплекса  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$ . *a* — дополнительный лиганд диметоксиэтан  $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , *b* —  $\beta$ -дикетонатный лиганд гексафторацетилацетон  $\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ .

электроотрицательность фтора по сравнению с азотом и кислородом ведет к более сильному лигандному полю, окружающему ион  $\text{Er}^{3+}$ . Вышеизложенные соображения послужили обоснованием для выбора фторсодержащего МОС для технологического эксперимента по получению излучающих пленок  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ .

Среди МОС, которые используются для введения редкоземельных элементов (РЗЭ) в полупроводниковые материалы, наиболее широко применяются  $\beta$ -дикетонатные комплексы состава  $\text{ML}_3$  ( $\text{M}$  — редкоземельный металл,  $\text{L}$  —  $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) [13,14]. Для получения фторидного окружения иона эрбия в качестве ацидолиганда перспективен гексафторацетилацетон (Hexafluoroacetylacetone — HFA). Однако с этим ацидолигандом не удастся получить несольватированные  $\beta$ -дикетонатные комплексы редкоземельных элементов, и гексафторацетилацетаты РЗЭ обычно выделяют в форме дигидратов  $\text{M}(\text{HFA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ . При нагревании последних происходит внутренний гидролиз с образованием нелетучих металлосодержащих продуктов. Чтобы избежать этого, в [15] две молекулы воды в комплексе были замещены бидентатным лигандом — диметоксиэтаном (1,2-Dimethoxyethane — DME). В результате было получено летучее, достаточно термически устойчивое соединение  $\text{M}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$ , обладающее заметной упругостью паров при температуре  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  в форвакууме. Давление насыщенного пара при  $127^\circ\text{C}$  составляет  $124.0$  Па. В [16] был изучен термолиз паров этого соединения и было показано, что при температуре  $320\text{--}340^\circ\text{C}$  оно разлагается на нагретой подложке с образованием пленки  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ ) без заметной примеси углерода.

В данной работе по методике [15,16] был выполнен синтез соединения  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$  (рис. 1), которое затем было использовано в экспериментах по легированию эрбием пленок  $a\text{-Si}\text{:H}$  в процессе их роста.

Аморфные пленки  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$  были выращены с помощью высокочастотного разложения аргоно-силановой смеси в плазме тлеющего разряда. Параметры технологического процесса были следующими: содержание силана в аргоне —  $10\%$ , давление —  $0.1\text{--}0.2$  Торр, частота —  $17$  МГц, мощность ВЧ —  $0.03\text{--}0.1$  Вт/см<sup>2</sup>, температура подложки —  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ , поток газовой смеси —  $5\text{--}10$  сссм.

Введение Er осуществлялось путем сублимации порошка  $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$ . Навеска вещества  $0.1$  г поме-

щалаась в лодочку из нержавеющей стали, находящуюся на расстоянии около  $4$  см от разрядного промежутка, где располагалась подложка с растущей  $a\text{-Si}\text{:H}$  пленкой. Скорость сублимации варьировалась за счет нагрева лодочки от  $25$  до  $200^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались плавленый кварц и кристаллический кремний. Толщина пленок определялась с помощью in-situ лазерной интерферометрии и составляла  $2000\text{--}3000$  Å для разных образцов. Полученные пленки подвергались отжигу при  $T = 300^\circ\text{C}$  при нормальном давлении в потоке чистого азота ( $50$  сссм) в течение  $15$  min.

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

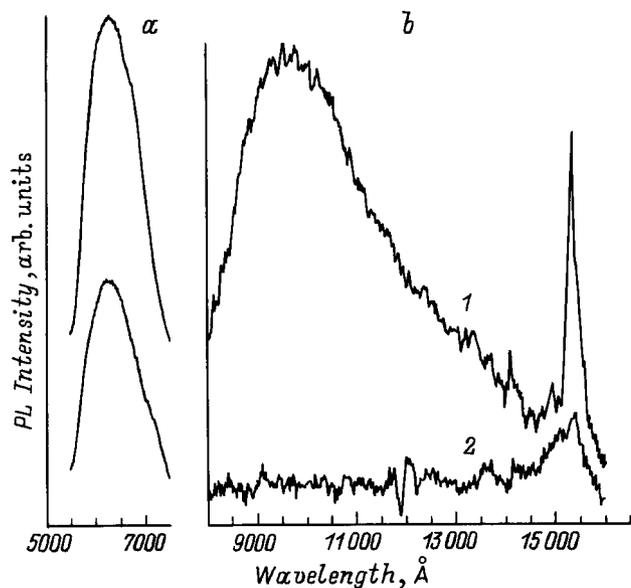
Концентрации примесей в пленке определялись методом вторичной ионной масс-спектропии (Second Ion Mass Spectroscopy — SIMS) и составляли для эрбия  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, для фтора  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, для кислорода  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, для углерода  $3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Наличие в пленке значительных количеств углерода показывает, что механизм деструкции металлокомплекса в плазме высокочастотного тлеющего разряда существенно отличается от механизма деструкции при термолизе на нагретой подложке. В последнем случае, как уже отмечалось, заметных количеств углерода в пленке  $\text{ErF}_3$  не обнаружено. Отметим, что концентрации кислорода и фтора примерно на порядок превышают концентрацию ионов эрбия в синтезированных образцах. Таким образом, соотношение примесей вполне достаточно для образования октаэдрических комплексов, т.е. комплексов, где ион металла окружен шестью лигандами по углам октаэдра. Именно такая конфигурация является оптимальной для получения эффективной люминесценции при излучательном переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  [5,6].

Ширина оптической запрещенной зоны ( $E_g$ ) пленок  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ , определенная по методу Тауца, составляла  $2.0\text{--}2.1$  eV. Полученное значение превышает  $E_g$  для стандартного  $a\text{-Si}\text{:H}$  и связано с присутствием примесей углерода и кислорода. Темновая проводимость пленок не превышала  $10^{-10}$  Ω<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Фотопроводимость была на уровне  $10^{-7}$  Ω<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

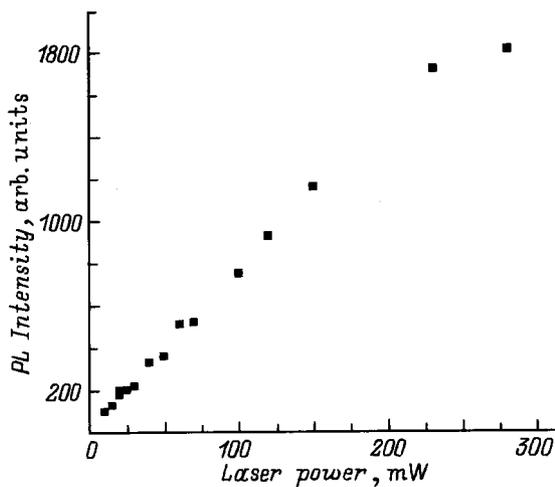
Измерения фотолюминесценции пленок производились на автоматизированной установке КСВУ-23 в режиме синхронного детектирования. В качестве приемника использовались охлаждаемый германиевый фотодиод и фотоумножитель (для измерений в области длин волн  $< 7000$  Å). Возбуждение ФЛ осуществлялось линией  $4880$  Å,  $\text{Ar}^+$ -лазера в диапазоне мощностей  $5\text{--}280$  мВт.

Спектры ФЛ при комнатной и азотной температурах приведены на рис. 2. При низкой температуре в спектре наблюдались три полосы. Узкая линия (ширина на полувысоте  $\approx 7$  meV), центрированная при  $\lambda \approx 1.54$  μm, связана с внутривалентным переходом  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . При комнатной температуре линия заметно уширяется в коротковолновую сторону, и ее интенсивность падает примерно в 4 раза.

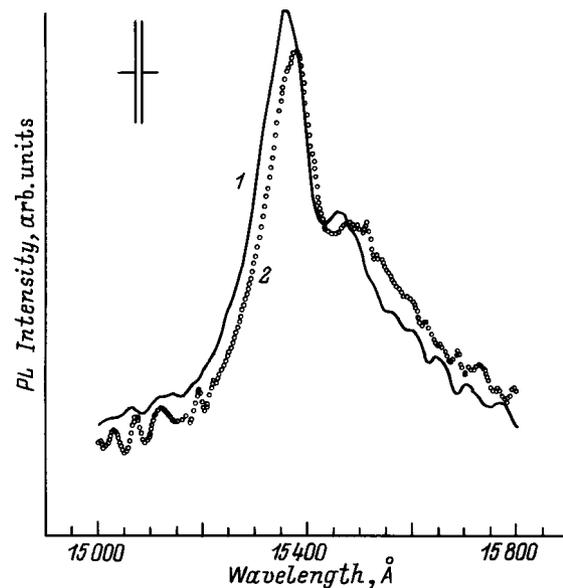
Измерения интегральной интенсивности ФЛ в области  $1.54 \mu\text{m}$  в зависимости от мощности возбуждения при азотной температуре показали, что эта зависимость линейна вплоть до значений мощности лазерного возбуждения  $\approx 250 \text{ mW}$ , а затем наблюдается насыщение сигнала (рис. 3). Очевидно, что в линейной области возбуждение внутрицентральной люминесценции ионов эрбия пропорционально концентрации электронно-дырочных пар [17]. Полученный результат аналогичен данным работ [1,3], в которых он интерпретирован в рамках Оже-процесса: возбуждение эрбиевого центра за счет энергии безызлучательного



**Рис. 2.** Спектры ФЛ пленок  $a\text{-Si(Er):H}$  при азотной (1) и комнатной (2) температурах. Мощность лазерного возбуждения  $40 \text{ mW}$ . *a* — регистрация спектра фотоумножителем, *b* — регистрация спектра охлаждаемым германиевым фотодиодом.



**Рис. 3.** Зависимость интегральной интенсивности ФЛ пленок  $a\text{-Si(Er):H}$  в области  $1.54 \mu\text{m}$  от мощности лазерного возбуждения при  $T = 77 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Сравнение спектров ФЛ ( $T = 77 \text{ K}$ ) пленок  $a\text{-Si(Er):H}$ , полученных разными технологическими методами: 1 — по технологии, развитой в настоящей работе, 2 — по технологии MASD с использованием эрбий-кремниевой мишени.

чательного перехода электронов из зоны проводимости на уровни дефектов в аморфном кремнии.

Наблюдаемая "двугорбая" структура спектра в диапазоне  $0.5\text{--}1.2 \mu\text{m}$  (рис. 2) характерна для неомогенных аморфных гидрогенизированных пленок смешанного кремний-углеродного и кремний-кислородного состава [18]. Широкая полоса в области  $1 \mu\text{m}$  отражает хорошо известные переходы "хвост-хвост" в нелегированном  $a\text{-Si:H}$  [18]. Затянутость линии в длинноволновую сторону соответствует значительной концентрации кислорода в исследуемых образцах [18]. Как и следовало ожидать, эта линия испытывает сильное температурное гашение, связанное с термоактивированным переходом неравновесных носителей в безызлучательные состояния. Полоса в области  $0.5\text{--}0.8 \mu\text{m}$  связана с присутствием примесей углерода и кислорода в пленке.

На рис. 4 представлены в крупном масштабе спектры ФЛ, измеренные в одинаковых условиях возбуждения и регистрации, двух образцов  $a\text{-Si(Er):H}$ : 1) синтезированного по методике, развитой в настоящей работе; 2) приготовленного по технологии магнетронного распыления в аргоно-силановой плазме (Magnetron-Assisted Silane Decomposition — MASD) эрбий-кремниевой мишени. Пик ФЛ образца, полученного с помощью MASD, центрирован при  $\lambda = 1.537 \mu\text{m}$ , что совпадает с данными большинства работ, посвященных кристаллическим и аморфным пленкам  $\text{Si(Er)}$ . Коротковолновый сдвиг ( $20 \text{ \AA}$ ) спектра ФЛ пленки  $a\text{-Si(Er):H}$ , легированной эрбием из  $\text{Er(HFA)}_3 \cdot \text{DME}$ , свидетельствует о другой величине лигандного поля по сравнению с предыдущим случаем и соответственно о другом примесном окруже-

нии иона  $\text{Er}^{3+}$ . Для конкретного ответа на вопрос о природе и количестве примесных центров, окружающих ион эрбия, необходимы дополнительные исследования тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure — EXAFS) или мессбауэровских спектров.

Авторы признательны Б.Т. Мелеху за полезные дискуссии, А.Н. Кузнецову за предоставление образца  $\alpha\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ , полученного по технологии MASD с использованием кремний-эрбиевой мишени, Б.Я. Беру за измерения SIMS.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-02-17350).

## Список литературы

- [1] M.S. Bresler, O.V. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yassievich, B.P. Zakharchenya, W. Fuhs, A. Sturm. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 24, 3599 (1995).
- [2] Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова, М.М. Мездрогина, В.Г. Голубев, А. Sturm, W. Fuhs. *ФТП* **30**, 5, 820 (1996).
- [3] J.H. Shin, R. Serna, G.N. van den Hoven, A. Polman, W.G.J.M. van Sark, A.M. Vredenberg. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 7, 997 (1996).
- [4] A.R. Zanatta, L.A.O. Nunes. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 4, 511 (1997).
- [5] J.L. Rogers, P.S. Andry, W.J. Varhue, E. Adams, M. Lavoie, P.B. Klein. *J. Appl. Phys.* **78**, 10, 6241 (1995).
- [6] P.S. Andry, W.J. Varhue, F. Lapido, K. Ahmed, P.B. Klein, P. Hengenholt, J. Hunter. *J. Appl. Phys.* **80**, 1, 551 (1996).
- [7] Физика аморфного гидрогенизированного кремния. В. 1 / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. Мир, М. (1987). 363 с.
- [8] В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, Н.И. Горшков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Д.Н. Суглобов, Н.А. Феоктистов. *Письма в ЖТФ* **24**, 12, в печати (1998).
- [9] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.* **70**, 5, 2672 (1991).
- [10] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey. *J. Appl. Phys.* **78**, 6, 3874 (1995).
- [11] W.-X. Ni, K.B. Joelsson, C.-X. Du, I.A. Buyanova, G. Pozina, W.M. Chen, G.V. Hansson, B. Monemar, J. Cardenas, B.G. Svensson. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 25, 3383 (1997).
- [12] А. Мадан, В сб.: Физика аморфного гидрогенизированного кремния. В. 1 / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. Мир, М. (1987). С. 310.
- [13] M. Morse, B. Zheng, J. Palm, X. Duan, L.C. Kimerling. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **422**, 41 (1996).
- [14] A.J. Kenyon, P.F. Trwoga, M. Federighi, C.W. Pitt. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **358**, 117 (1995).
- [15] Н.П. Гребенщиков, Г.В. Сидоренко, Д.Н. Суглобов. *Радиохимия* **32**, 6, 14 (1990).
- [16] Н.И. Горшков, Д.Н. Суглобов, Г.В. Сидоренко. *Радиохимия* **37**, 3, 196 (1995).
- [17] В.Ф. Мастеров, Л.В. Захаренков. *ФТП* **24**, 4, 610 (1990).
- [18] R. Street. *Adv. Phys.* **30**, 5, 593 (1981).