

Примесные атомы эрбия в кремнии

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, М.М. Мездрогина

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

(Получена 29 декабря 1997 г. Принята к печати 31 декабря 1997 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{169}Er (^{169}Tm) показано, что центрами фотолюминесценции в кристаллическом кремнии, легированном эрбием, являются кластеры $[\text{Er}-\text{O}]$, причем локальная симметрия ионов Er^{3+} в этих кластерах аналогична таковой в Er_2O_3 . Центрами фотолюминесценции в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном эрбием, являются кластеры, локальная структура которых также соответствует оксиду эрбия.

Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции на длине волны 1.54 мкм в кристаллическом (*c*-Si) и аморфном гидрогенизированном кремнии (*a*-Si:H), легированном эрбием (*c*-Si(Er), *a*-Si(Er)) [1–4], открывает перспективу использования этих материалов для изготовления фото- и электролюминесцентных приборов, интегрируемых в кремниевую технологию и работающих на длине волны, соответствующей минимуму потерь и минимальной дисперсии в волоконно-оптических линиях связи. Установлено, что интенсивность ФЛ зависит от концентрации эрбия $N(\text{Er})$ и увеличивается, если дополнительно вводится примесь кислорода, причем концентрация кислорода $N(\text{O})$ должна быть на порядок выше, чем концентрация эрбия [4,5]. Согласно авторам [6], в образцах *c*-Si(Er), содержащих 10^{17} см^{-3} кислорода, оптически активный центр представляет собой кластер, состоящий из атомов эрбия и кислорода $[\text{Er}-\text{O}]$, в котором ион эрбия окружен шестью атомами кислорода, причем локальное окружение эрбия близко к его окружению в Er_2O_3 . Понижение концентрации кислорода до 10^{15} см^{-3} приводит к реализации окружения ионов эрбия, характерного для ErSi_2 . Аналогичный результат получается при низкотемпературном послеимплантационном отжиге образцов кремния, соимплантированных эрбием и кислородом ($T_{\text{анн}} = 400 \div 600 \text{ К}$) [7], в то время как при $T_{\text{анн}} = 600 \div 900 \text{ К}$ кластеры имеют структуру Er_2O_3 , причем при повышении температуры отжига доля кластеров со структурой оксида эрбия повышается.

Теоретическое рассмотрение процесса возбуждения ФЛ в *c*-Si(Er) также требует введения в рассмотрение

излучающего кластера $[\text{Er}-\text{O}]$, который представляет собой квантовую точку с размером порядка 10 \AA [7]. Авторы [3] полагают, что излучающими центрами в *a*-Si:H(Er) также являются кластеры $[\text{Er}-\text{O}]$, однако прямых доказательств этого они не приводят. Отметим также, что для *c*-Si(Er) характерно сильное гашение ФЛ в интервале температур $77 \div 300 \text{ К}$, тогда как для *a*-Si:H(Er) интенсивность ФЛ при комнатной температуре на 2 порядка выше, чем в *c*-Si(Er). Очевидно, что это указывает на различие в структуре излучающих центров для кристаллического и аморфного материала или на изменение электронной структуры кремния [8].

В настоящей работе с целью идентификации симметрии локального окружения ионов эрбия в *c*-Si и *a*-Si:H проведены исследования состояния примесных атомов эрбия методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{169}Er (^{169}Tm).

Эксперимент

Предварительные результаты были опубликованы в работе [9]. Монокристаллические образцы *c*-Si(Er) были получены методом диффузионного легирования *c*-Si, содержащего $N(\text{O}) \simeq 10^{17}$ или $N(\text{O}) \simeq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ кислорода. Концентрация эрбия составляла $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а толщина диффузионного слоя равномерного легирования была равна примерно 50 мкм. Пленки *a*-Si:H(Er) были получены методом магнетронного распыления мишени метал-

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{169}Er (^{169}Tm)

Образец	$N(\text{Er}), \text{ см}^{-3}$	$N(\text{O}), \text{ см}^{-3}$	Спектр I			Спектр II		R
			$IS, \text{ см/с}$	$QS, \text{ см/с}$	$W, \text{ см/с}$	$IS, \text{ см/с}$	$W, \text{ см/с}$	
<i>c</i> -Si(Er)	$5 \cdot 10^{18}$	10^{17}	0.0	2.5	1.6	0.0	1.6	0.17
<i>c</i> -Si(Er)	$5 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{19}$	0.0	2.5	1.6	0.0	1.6	0.17
<i>a</i> -Si:H(Er)	$1.1 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{21}$	0.0	2.2	2.0	0.0	2.0	0.48
<i>a</i> -Si:H(Er) (*)	$1.1 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{21}$	0.0	2.2	2.0	0.0	2.0	0.80
<i>a</i> -Si:H(Er)	$6 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^{21}$	0.0	2.2	2.0	0.0	2.0	0.12

Примечание. IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии, R — относительная интенсивность спектра I. Образец (*) был подвергнут отжигу при 800°C в течение 2 ч в вакууме.

лического эрбия в атмосфере силана и аргона. Пленки распылялись на Al-подложку, температура которой составляла 300°C. Концентрация кислорода во всех исследованных пленках была постоянной и составляла $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, концентрация водорода была в пределах от 9 до 11 ат%, а концентрация эрбия в исследованных пленках варьировалась от 10^{19} до 10^{21} см^{-3} .

Мессбауэровские источники получали путем облучения образцов *c*-Si(Er) и *a*-Si:H(Er) потоком тепловых нейтронов порядка $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Мессбауэровские спектры измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при 295 К с поглотителем в виде этилсульфата тулия (поверхностная плотность 5 мг/см² по тулию).

Результаты и обсуждение

Типичные мессбауэровские спектры различных образцов Si:Er приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, они представляют собой суперпозицию квадрупольного дублета (спектр I) и одиночной линии (спектр II). Соотношение площадей под спектрами I и II зависит от типа матрицы (аморфная или кристаллическая), концентрации эрбия и концентрации кислорода. Параметры спектров приведены в таблице.

При интерпретации мессбауэровских спектров $^{169}\text{Er}(^{169}\text{Tm})$ следует иметь в виду, что в результате реакции захвата теплового нейтрона $^{168}\text{Er}(n, \gamma)^{169}\text{Er}$ и последующего β -распада ^{169}Er (см. рис. 3) в

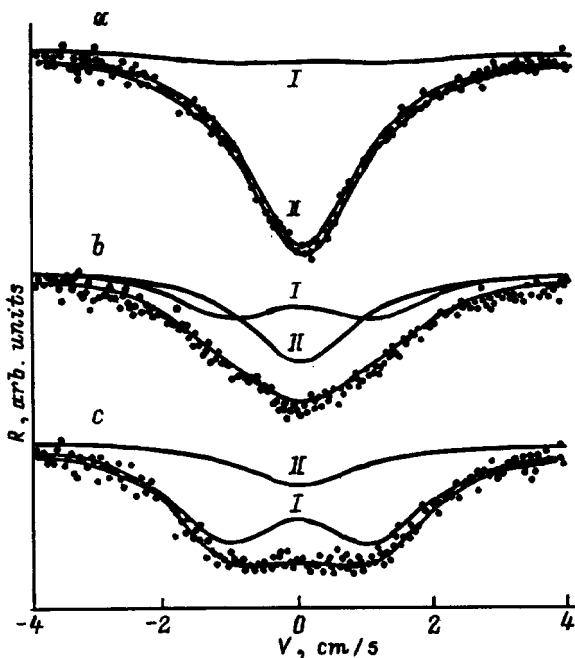


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры $R(V)$ для $^{169}\text{Er}(^{169}\text{Tm})$ при $T = 295 \text{ К}$ образцов *a*-Si:H(Er). R — относительная скорость счета. Концентрация эрбия $N(\text{Er})$, 10^{20} см^{-3} : $a — 5$, $b, c — 1.1$. Спектр c получен после отжига образца при 800°C в течение 2 ч в вакууме. Сплошными линиями показаны составляющие спектров типа I и II.

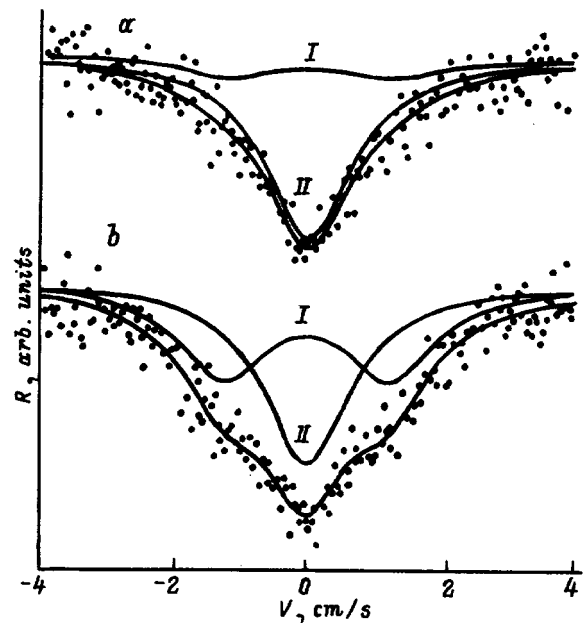


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $R(V)$ для $^{169}\text{Er}(^{169}\text{Tm})$ при $T = 295 \text{ К}$ образцов *c*-Si(Er). Концентрация кислорода $N(\text{O})$, см^{-3} : $a — 10^{17}$, $b — 2 \cdot 10^{19}$. Показано положение спектров типа I и II.

узлах эрбия оказывается мессбауэровский изотоп (зонд) ^{169}Tm . В мессбауэровских спектрах ^{169}Tm практически отсутствует изомерный сдвиг, однако величина квадрупольного расщепления существенным образом зависит от симметрии локального окружения зонда. Таким образом, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{169}\text{Er}(^{169}\text{Tm})$ позволяет получать информацию о симметрии локального окружения атомов эрбия. В частности, как видно из рис. 1 и 2, спектры образцов *c*-Si(Er) и *a*-Si:H(Er) отвечают двум состояниям примесных атомов эрбия в структуре материала, причем спектр I соответствует центрам эрбия с пониженной симметрией локального окружения, а спектр II — центрам эрбия в почти правильном кубическом окружении.

Для *a*-Si:H(Er) при комнатной температуре были измерены спектры ФЛ, возбуждение ФЛ осуществлялось аргоновым лазером. В этих спектрах наблюдаются две линии: собственной ФЛ *a*-Si:H (при $\lambda \approx 1.35 \text{ мкм}$) и ФЛ, обусловленной внутрицентровыми переходами $f-f$ в ионе Er^{3+} (при $\lambda \approx 1.54 \text{ мкм}$). На рис. 4 приведена зависимость интенсивности ФЛ при $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ от концентрации эрбия, из которой видно, что интенсивность ФЛ достигает максимального значения при $N(\text{Er}) \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 4 нанесена также зависимость доли P центров эрбия в состоянии I от концентрации эрбия

$$P = S(I) / [S(I) + S(II)],$$

где $S(I)$ и $S(II)$ — площади под мессбауэровскими спектрами I и II соответственно. Для построения этой

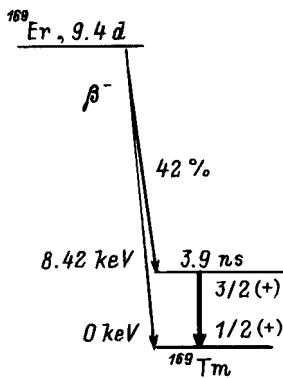


Рис. 3. Схема образования мессбауэровского уровня ^{169}Tm .

зависимости использованы также данные нашей работы [9]. Поскольку, как видно из рис. 4, относительная интенсивность спектра I возрастает с ростом интенсивности ФЛ, именно эти состояния эрбия ответственны за ФЛ образцов $a\text{-Si:H(Er)}$. Параметры спектра I близки к параметрам эмиссионного мессбауэровского спектра $^{169}\text{Er}_2\text{O}_3$ ($IS = 0$, $QS = 2.4 \text{ см/с}$ [9]), что позволяет сделать вывод, что центрами ФЛ являются кластеры, образованные эрбием и кислородом. Доля таких кластеров должна возрастать с ростом концентрации эрбия в области $N(\text{Er}) < N(\text{O})$, поскольку элементарная ячейка оксида эрбия содержит 32 атома эрбия и 48 атомов кислорода, и эта доля должна уменьшаться с ростом концентрации эрбия в области $N(\text{Er}) > N(\text{O})$. Именно это и наблюдается в эксперименте. Спектр II, очевидно, следует приписать ионам эрбия, имеющим в окружении только атомы кремния (аналогично окружению эрбия в соединении ErSi_2).

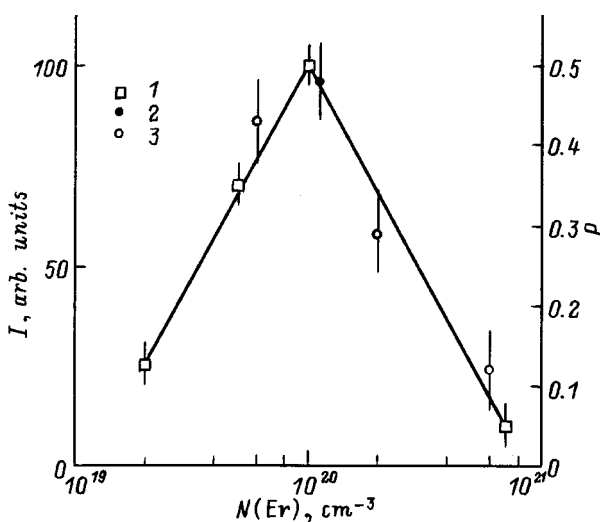


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности ФЛ при $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ (точки 1, левая шкала) и относительной составляющей спектра типа I (точки 2 и 3, правая шкала) для пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ при $T = 295 \text{ К}$ от концентрации эрбия $N(\text{Er})$. Точки 3 взяты из работы [9].

Очевидно, что и для $c\text{-Si(Er)}$ спектр типа I следует приписать центрам эрбия, ответственным за ФЛ, тогда как спектр типа II относится к оптически неактивным центрам. Отметим, что величина квадрупольного расщепления спектра типа I различна для кристаллического и аморфного кремния (см. таблицу). Этот факт следует объяснить различной природой кластеров, образуемых атомами эрбия и кислорода в $c\text{-Si}$ и $a\text{-Si:H}$. В кристаллическом кремнии кластер $[\text{Er-O}]$ имеет структуру, близкую к кристаллической структуре Er_2O_3 (см. [6,7]), тогда как в аморфном кремнии структура кластера, судя по величине квадрупольного расщепления ($QS = 2.2 \text{ см/с}$), несколько отличается. Необходимо отметить два момента: во-первых, в кристаллической решетке Er_2O_3 существует две позиции атомов эрбия с симметриями C_2 и C_3 , которые в мессбауэровских спектрах не разрешаются. Во-вторых, в квадрупольное расщепление спектра вносят вклад два градиента электрического поля: кристаллический, создаваемый ионами, окружающими мессбауэровский атом, и валентный, обусловленный несферическим распределением зарядовой плотности внешних (валентных) электронов самого мессбауэровского иона. Как правило, эти вклады имеют противоположные знаки. Поскольку и в кристаллическом, и в аморфном образцах ион эрбия имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, и при этом, согласно исследованиям электронного парамагнитного резонанса, $4f$ -состояния примесных редкоземельных атомов в полупроводниках практически не гибридуются с состояниями атомов окружения, изменение полного квадрупольного расщепления следует отнести к некоторому различию в локальной симметрии атомов эрбия в кластерах $[\text{Er-O}]$ в аморфном и кристаллическом кремнии, что вполне естественно, учитывая разную структуру матриц.

Мы провели отжиг образца $a\text{-Si:H(Er)}$, содержащего $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ эрбия при 800°C в течение 2 ч в вакууме. Отжиг привел к полному удалению водорода из пленки и ее кристаллизации. В соответствии с данными авторов [4], интенсивность ФЛ при комнатной температуре при этом резко возросла и, как видно из сравнения спектров b и c на рис. 1, одновременно возросла доля центров эрбия в состоянии I (см. также таблицу). Очевидно, это служит дополнительным свидетельством справедливости высказанного предположения, что состояние I ответственно за процессы ФЛ. Отметим, что указанный отжиг не сопровождается изменением параметров спектра I, т.е. изменение структуры матрицы не приводит к изменению локальной структуры атомов эрбия в ранее сформированных кластерах $[\text{Er-O}]$, что возможно при условии образования достаточно большого кластера с размерами порядка постоянной решетки оксида эрбия — по модели, предложенной в работе [10]. При этом процесс образования новых кластеров в процессе высокотемпературного отжига происходит, по-видимому, еще в аморфной фазе. Существует две причины увеличения доли кластеров Er_2O_3 при кристаллизации аморфного кремния: во-первых, увеличение концентрации свободного кислорода в образце, ранее связанного с водородом,

во-вторых, как было установлено в работе [7], эффективность образования кластеров [Er–O] в кристаллическом кремнии повышается с увеличением температуры отжига. Аналогичный эффект может иметь место и в аморфном кремнии; напомним, что температура подложки при изготовлении аморфных пленок равна 300°C. Согласно результатам, представленным в работе [7], в кристаллическом кремнии при температуре послеимплантационного отжига 400°C образуются только кластеры со структурой типа ErSi₂.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что оптически активными центрами в кристаллическом и аморфном кремнии, легированном эрбием и кислородом, являются кластеры [Er–O], причем локальная симметрия ионов Er³⁺ в этих кластерах аналогичная таковой в Er₂O₃.

Работа частично поддержана фондами ИНТАС и РФФИ (грант INTAS–RFBR № 95 0531).

Список литературы

- [1] H. Ennen, J. Shneider, G. Pomrenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett., **43**, 943 (1983).
- [2] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, J. Chneider. Appl. Phys. Lett., **46**, 381 (1985).
- [3] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yassievich, B.P. Zaharchenya. Appl. Phys. Lett., **67**, 3599 (1995).
- [4] Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова, М.М. Мездрогина, В.Г. Голубев, А. Sturm, W. Fuhs. ФТП, **30**, 820 (1996).
- [5] 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).
- [6] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. Appl. Phys. Lett., **61**, 2181 (1992).
- [7] A. Terrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F. D'Acapito, S. Mobilio. Appl. Phys. Lett., **70**, 1712 (1997).
- [8] V.F. Masterov, L.G. Gerchikov. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **422**, 227 (1996).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, В.Х. Кудоярова, А.Н. Кузнецов, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **22**, вып. 23, 25 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Erbium impurity atoms in silicon

V.F. Masterov, F.S. Nasredinov, P.P. Seregin,
E.I. Terukov, and M.M. Mezdrogina

St.Petersburg State Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract By means of the ¹⁶⁹Er(¹⁶⁹Tm) emission Mossbauer spectroscopy the photoluminescence centers in Er doped crystalline silicon have been shown to be [Er–O] clusters. The local surrounding of the Er³⁺ ions in the clusters is similar to the Er³⁺ surrounding in Er₂O₃. These clusters are similar also to those of photoluminescence centers in Er doped amorphous hydrogenated silicon.