

# Влияние эрбия на электрические и фотоэлектрические свойства аморфного кремния, полученного высокочастотным разложением силана

© Е.И. Теруков, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, К.В. Коугия\*, Ю.А. Никулин\*, А.Г. Казанский<sup>+</sup>

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

\* Санкт-Петербургская государственная педиатрическая медицинская академия,  
194100 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Получена 29 декабря 1999 г. Принята к печати 18 января 2000 г.)

Эрбий был введен в аморфный гидрогенизированный кремний, полученный высокочастотным разложением силана, за счет термического испарения TRIS (2,2,6,6 тетраметил-2,5 гептадионата) Er(III) внутри плазменного промежутка. Полученные образцы обладали выраженной слоистой структурой вследствие истощения источника эрбия: ближайший к подложке, обогащенный эрбием, кислородом и углеродом слой контролировал люминесценцию с длиной волны 1.535 мкм, характерную для внутри атомных переходов эрбия  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , и содержал значительное число дефектов. Верхний слой был значительно менее дефектным и по своим фотоэлектрическим характеристикам приближался к нелегированному *a*-Si:H и контролировал фотопроводимость полученных образцов. Экспериментальные данные проанализированы в рамках моделей легирования *a*-Si:H эрбием с образованием проводимости *n*-типа и формирования гетероперехода по мере роста пленки.

## 1. Введение

Самый серьезный недостаток кремниевой технологии это отсутствие эффективных светоизлучающих приборов, поэтому большой интерес представляют технологические эксперименты по введению в базовый материал люминесцирующих примесей, таких, например, как эрбий [1,2]. Люминесценция эрбия наблюдается на длине волны 1.54 мкм (т.е. в области максимальной прозрачности кварцевых световодов) за счет частичного снятия из-за влияния ближайшего окружения запрета на внутриатомные  $4f$  переходы  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

В аморфный кремний эрбий внедряется посредством технологии разложения силана на постоянном токе в магнитном поле (MASD) [3], последовательного осаждения [4], ионной имплантации [5] или сораспыления [6]. Как известно, образцы, полученные этими методами, обладают весьма посредственными фотоэлектрическими свойствами, поэтому представляются интересными попытки введения эрбия в аморфный кремний в рамках традиционной технологии высокочастотного (ВЧ) разложения силана, что достигается за счет добавления металлоорганических веществ в плазменный промежуток [7,8].

В предлагаемой статье мы обсуждаем фотоэлектрические свойства полученного материала и влияние введенного эрбия.

## 2. Технология получения образцов

Исследованные образцы были получены в обычной установке для синтеза *a*-Si:H методом ВЧ разложения силана, в которую был добавлен один технологический

элемент: термический испаритель, на котором размещалась металлоорганическая навеска TRIS (2,2,6,6 тетраметил-2,5 гептадионата) Er(III). Последовательность технологических операций проиллюстрирована на рис. 1. После предварительной откачки и дегазации камеры осуществляется нагрев подложки до рабочей температуры осаждения пленки *a*-Si:H. После достижения заданной температуры в момент времени  $t = t_1$  в камеру подавалась силан-аргоновая смесь и устанавливалась желаемая скорость потока газа. Одновременно начинался разогрев термического испарителя металлоорганики, который достигал рабочей температуры за время  $t_3 \approx 15$  мин. ВЧ мощность для инициации разряда подавалась в момент времени  $t_2$  ( $t_2 - t_1 \approx 7$  мин). Последовательность выключения в момент времени  $t_4$  такова: сначала выключаются термический испаритель, ВЧ мощность и перекрывается поток силана, а затем выключается нагреватель подложки. За время осаждения пленки принимается время, в течение которого включена ВЧ мощность.

В настоящей работе мы сравниваем свойства пяти серий образцов: серии нелегированного *a*-Si:H, толщиной 0.6 мкм и четырех серий образцов *a*-Si:H, легированных Er, осажденных в течение 15, 30, 60 и 120 мин, называемых в дальнейшем для краткости 15m, 30m, 60m и 120m соответственно. В качестве материала подложек был использован либо кварц (для электрических и оптических измерений вблизи видимого диапазона), либо кремний КДБ (для инфракрасных (ИК) оптических исследований). Для измерения электрических и фотоэлектрических характеристик на поверхность образцов термическим испарением в вакууме

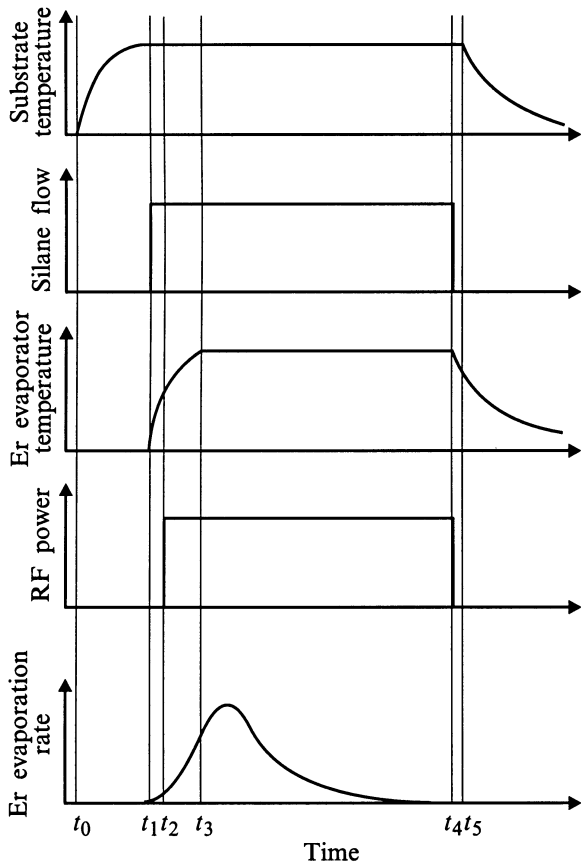


Рис. 1. Временная последовательность технологических действий. Смысл времен  $t_0$ – $t_5$  разъяснен в тексте.

наносились Al- или Si-контакты в копланарной конфигурации. Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре при возбуждении аргоновым лазером (488 нм) и регистрировались охлаждаемым Ge-детектором. Распределение эрбия по толщине пленки измерялось методами резерфордовского обратного рассеяния и масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные опытов по резерфордовскому обратному рассеянию приведены на рис. 2. Из них следует, что распределение Er по толщине пленки имеет неоднородный характер и пик распределения удаляется от подложки по мере роста пленки. Результаты ВИМС (рис. 3) подтверждают неравномерность распределения Er и показывают, что распределение H, C и O также неравномерны, причем положение максимума распределений C и H согласуется с пиком в распределении эрбия.

Эволюция спектров фотолюминесценции по мере роста пленки показана на рис. 4 и 5, а. Как видно из рис. 4, в нелегированном материале наблюдается широкий пик люминесценции с максимумом  $\sim 1.44$  мкм и полушириной  $\sim 0.19$  мкм. Этот пик фотолюминесценции обычно связывают с рекомбинацией на оборванных связях [9]. Легирование Er приводит к появлению второго значительно более узкого пика с максимумом при 1.535 мкм, типичного для переходов  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

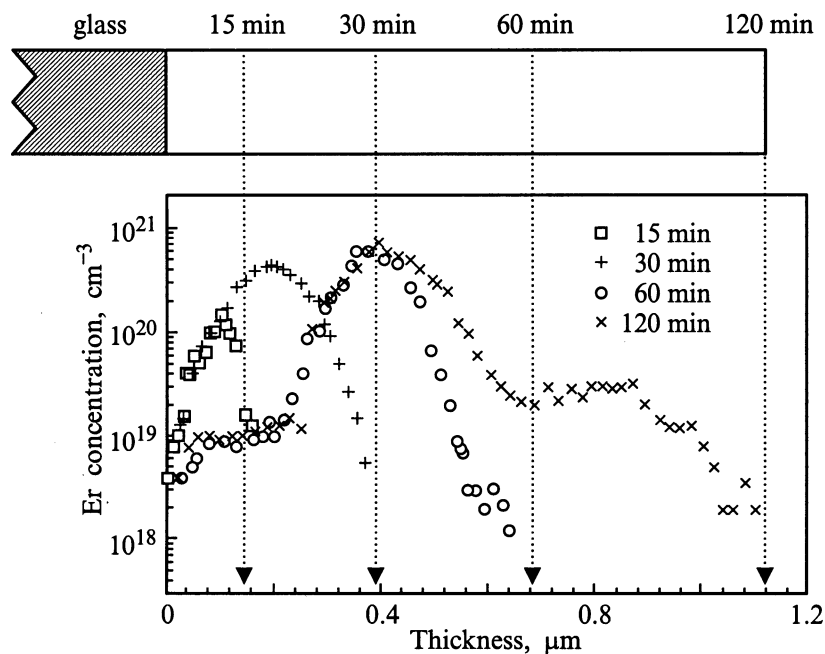


Рис. 2. Концентрационные распределения Er в  $a$ -Si:H пленках, измеренные методом обратного резерфордовского рассеяния, при изменении времени осаждения. Положение подложки слева соответствует нулевой толщине.

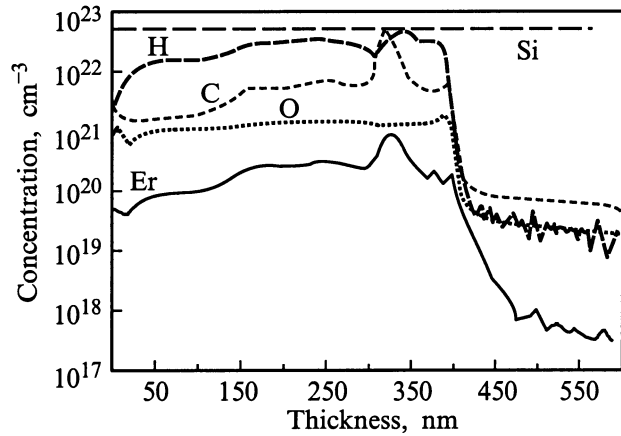


Рис. 3. Распределение по толщине, измеренное методом ВИС, концентраций компонентов пленки, выращенной в течение 60 мин и легированной эрбием. Подложка — слева.

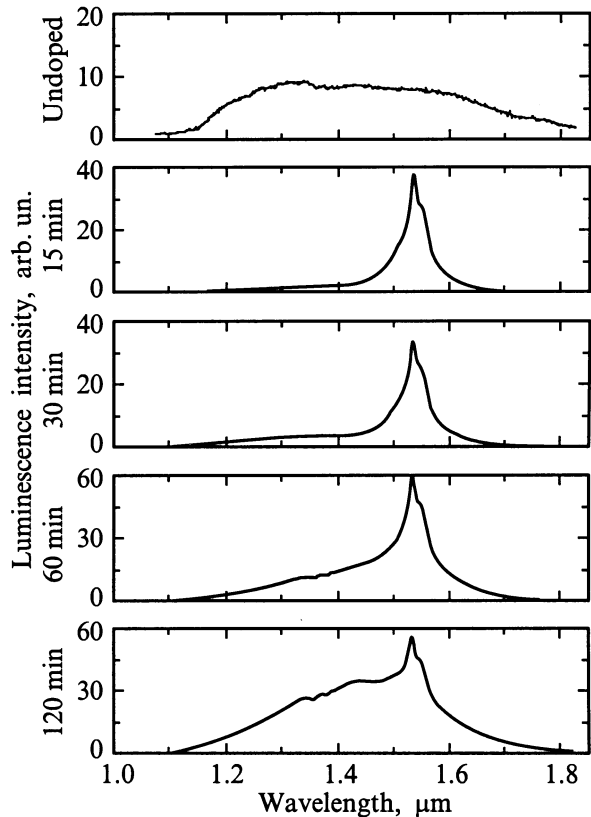


Рис. 4. Эволюция спектров фотолюминесценции со временем осаждения пленки. Все спектры нормированы для облегчения сравнения.

По мере роста пленки интенсивность пиков изменяется по-разному, что показано на рис. 5, *a*. Интенсивность узкого "эрбиевого" пика слабо изменяется с ростом толщины пленки. Интенсивность широкого "дефектного" пика, ассоциируемого с оборванными связями, слабо зависит от толщины пленки в течение первого получаса,

а дальнейший рост прямо пропорционален толщине нарастающего слоя. Таким образом, данные по фотолюминесценции говорят о том, что растущие пленки имеют ярко выраженную слоистую структуру. Нижний слой, обогащенный Er, вырастает вблизи подложки и определяет люминесценцию при 1.535 мкм. Верхний слой, растущий на поверхности первого, отличается меньшей концентрацией эрбия и содержит примерно однородную по толщине концентрацию дефектов типа "оборванная связь", определяющих люминесценцию при 1.44 мкм.

Предположение о двуслойности образцов подтверждают данные о коэффициенте оптического поглощения, измеренного методом постоянной фотопроводимости.

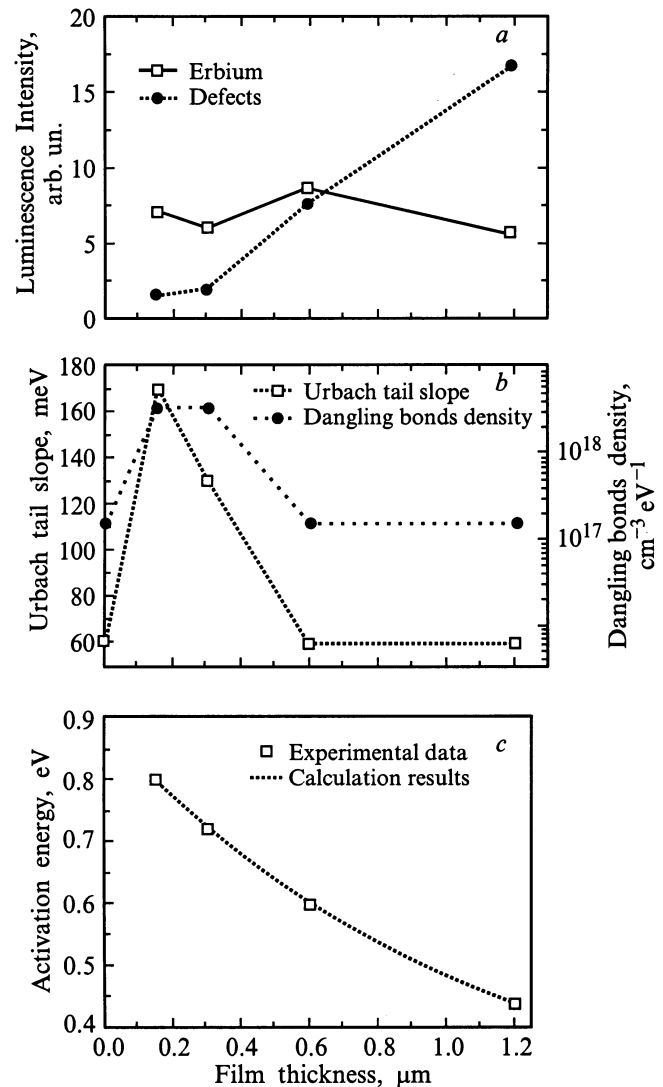
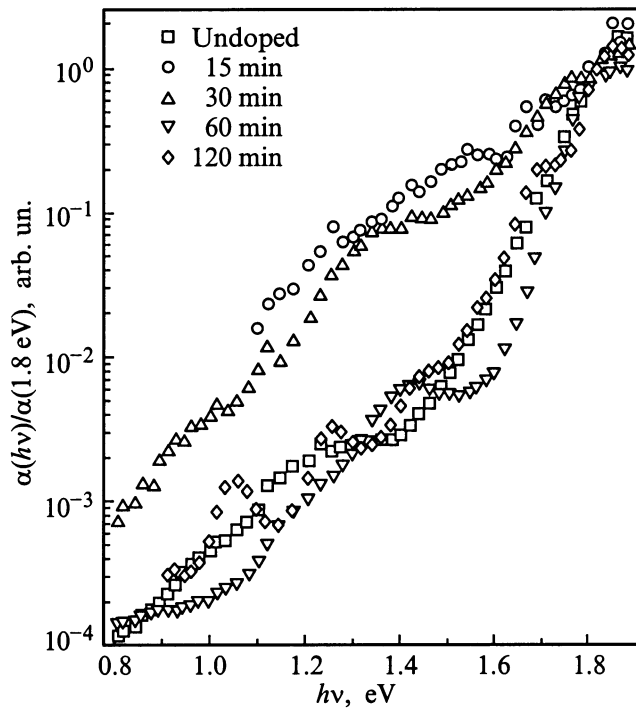


Рис. 5. Зависимости от толщины пленки: *a* — интенсивности фотолюминесценции, ассоциируемой с присутствием эрбия (Er) и оборванных связей (Defects); *b* — наклона края Урбаха (Urbach tail slope) и концентрации оборванных связей (Dangling Bonds Density). На оси абсцисс — данные для нелегированного материала; *c* — энергии активации темновой проводимости, измеренной выше 300 К, с равнением с результатами расчетов, объясненными в тексте.



**Рис. 6.** Спектры оптического поглощения, измеренные методом постоянного фототока (СРМ), пленок нелегированного и легированного эрбием  $a\text{-Si:H}$ .

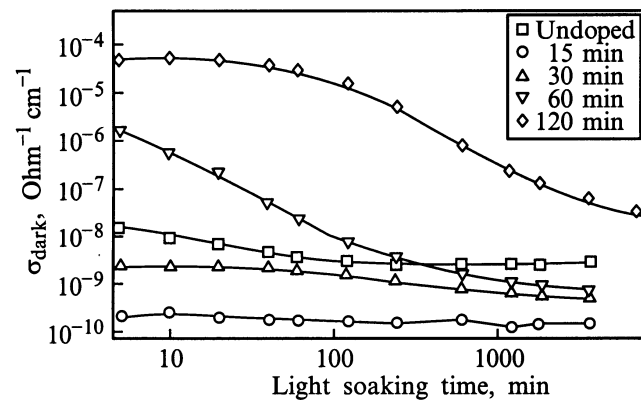
Как видно из рис. 6, край оптического поглощения образцов 60m и 120m подобен краю поглощения нелегированного материала. В то же время пленки 15m и 30m демонстрируют значительно большие величины коэффициента поглощения ниже 1.5 эВ. Результаты деконволюции спектров поглощения, позволяющие определить характерную энергию экспоненциального хвоста валентной зоны и концентрацию оборванных связей, приведены на рис. 5, *b*. Как можно видеть, более толстые образцы, осажденные в течение 60 и 120 мин, обладают такими же параметрами, как и нелегированный материал. В то же время в тонких пленках, содержащих повышенную концентрацию Er, как концентрация оборванных связей, так и наклон экспоненциального хвоста Урбаха значительно больше. Эти факты вполне объяснимы, если принять во внимание предложенную ранее слоистую модель образцов. Действительно, как оборванные связи, так и состояния хвоста валентной зоны играют роль эффективных центров рекомбинации, и поэтому фоточувствительность первого слоя, вырастающего в течение первых 30 мин, будет значительно меньше фоточувствительности последующих слоев, которые и будут определять все фотоэлектрические свойства образцов.

Деградикация материала под воздействием интенсивной засветки (эффект Стаблера–Вронского) также в значительной мере определяется временем осаждения пленки. На рис. 7 приведены зависимости темновой

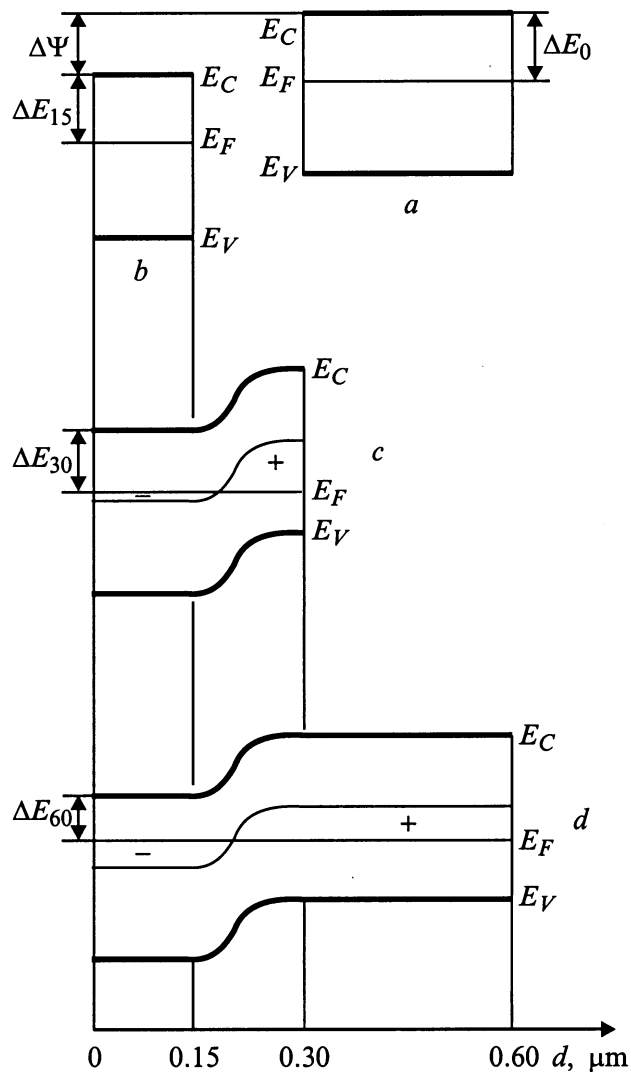
(равновесной) проводимости образцов, подвергаемых засветке белым светом интенсивностью  $60 \text{ мВт/см}^2$  в течение определенного промежутка времени. Как видно из рисунка, все образцы проявляют тенденцию к снижению темновой проводимости, что является обычным для эффекта Стаблера–Вронского. Однако, в то время как величина деградации в нелегированном материале и в тонких (обогащенных Er) образцах не превосходит одного порядка, в толстых (“двухслойных”) она приближается к 4 порядкам, причем более тонкий образец 60m деградирует значительно быстрее, чем толстый 120m.

В отличие от вышеперечисленных характеристик температурные зависимости темновой проводимости изменяются по мере роста пленки плавно, что показано на рис. 7, *c*, на котором приведена зависимость энергии активации электропроводности от толщины пленки. Как видно из рисунка, по мере роста пленки энергия активации плавно снижается от 0.80 (15-минутное напыление) до 0.44 эВ (напыление в течение 120 мин). В нелегированных образцах эта величина составляла  $\sim 0.80$  эВ. Следует упомянуть о том, что приведенные данные относятся к температурам выше 300 К и могут быть ассоциированы с проводимостью по делокализованным состояниям. Для более низких температур в образцах 30m, 60m и 120m наблюдалось появление температурных участков с меньшими энергиями активации, которые могут быть связаны с проводимостью по локализованным состояниям и обсуждение которых выходит за рамки настоящей работы.

Как было доказано ранее, анализ экспериментальных данных по фотолюминесценции и краю оптического поглощения приводит к двухслойной модели материала, в которой первый “нижний” слой, формируемый в течение первых минут напыления, отличается повышенной концентрацией эрбия и содержит значительно большую, чем нелегированный  $a\text{-Si:H}$ , плотность дефектов и контролирует люминесценцию с длиной волны 1.535 мкм; в



**Рис. 7.** Деградикация темновой (равновесной) проводимости под действием интенсивной засветки.



**Рис. 8.** Модель формирования гетероперехода при росте  $a\text{-Si:H}$ , легированного эрбием.  $a$  — зонная схема и  $\Delta E_0$  — энергия активации электропроводности нелегированного  $a\text{-Si:H}$ ;  $b$  — зонная схема и  $\Delta E_{15}$  — энергия активации образца 15м;  $c$  и  $d$  — формирование гетероперехода и энергия активации в более толстых образцах.

то время как более поздний "верхний" слой по своим свойствам приближается к обычному нелегированному материалу и контролирует фотопроводимость, вследствие своей большей фоточувствительности.

В рамках "слоевой" модели возможны два объяснения данных о плавном изменении энергии активации электропроводности и величины эффекта Стаблера–Вронского по мере роста пленки. Первое основано на том, что легирование эрбием вызывает  $n$ -тип проводимости  $a\text{-Si:H}$ . Это утверждение находится в противоречии с тем, что наблюдается в кристаллическом кремнии [10], однако подтверждается данными измерений знака термоэдс (любезно предоставленным Dr. J.P. Kleider из Laboratoire de Genie Electrique de Paris). В таком

случае рост концентрации Er (отмеченный на рис. 2 для образцов 15м, 30м и 60м) будет приводить к уменьшению энергии активации и увеличению эффекта Стаблера–Вронского в слое, содержащем максимальную концентрацию эрбия, что хорошо известно для материалов легированных фосфором [11]. Однако остается неясной существенная разница между образцами 60м и 120м, в которых максимальная концентрация Er одинакова. Это заставляет предположить, что дополнительный часовой "отжиг" во время роста пленки переводит часть атомов эрбия в другую, электрически активную форму, либо выдвинуть другую гипотезу, состоящую в следующем.

Второе возможное объяснение опирается на представление о формировании своеобразного "гетероперехода". Действительно, необходимо иметь в виду данные ВИМС о том, что испарение металлоорганики, содержащей эрбий, приводит к внедрению в растущую пленку не только Er, но и многих других компонентов, включая кислород и углерод. Таким образом, в первые минуты напыления на подложке формируется не просто  $a\text{-Si:H}$ , а какой-то более сложный по составу аморфный сплав (в первом приближении:  $a\text{-Si:C:O:H}$ ). В конечном итоге при длительном напылении возникает гетеропереход: аморфный сплав/ $a\text{-Si:H}$ . Далее мы попытаемся построить возможную зонную схему этого гетероперехода, для чего потребуются данные о величине оптической зоны аморфного сплава. У нас нет этих данных, но разумно предположить, что зона сплава близка к зоне  $a\text{-Si:H}$ , так как, с одной стороны, введение O и C приводит к росту ширины зоны, а с другой стороны, рост количества дефектов и общей неупорядоченности материала уменьшают эту величину. Если допустить, что работа выхода  $a\text{-Si:H}$  меньше, чем работа выхода аморфного сплава, то формирование гетероперехода будет происходить приблизительно так, как это показано на рис. 8. На рис. 8,  $a$  приведена зонная диаграмма нелегированного  $a\text{-Si:H}$ , а на рис. 8,  $b$  — аморфного сплава, выросшего за первые 15 мин. При этих допущениях зонная диаграмма 60-минутного материала будет выглядеть так, как это показано на рис. 8  $d$ . На рис. 8,  $c$  показано формирование переходного слоя в период с 15-й по 30-ю минуту напыления.

Приведенная зонная схема позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные данные. Действительно, необходимость установления единого по всей толщине материала уровня Ферми будет, очевидно, приводить к "перетеканию" электронов из материала с низкой работой выхода ( $a\text{-Si:H}$ ) в материал с высокой работой выхода, что и вызовет постепенное уменьшение энергии активации электропроводности по мере нарастания нелегированного  $a\text{-Si:H}$ . Данные соображения можно подтвердить расчетами. Если предположить, что гетеропереход достаточно резкий и плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми слабо зависит от энергии, то для оценки изменения энергии активации электропроводности следует уравнивать положительный и

отрицательный заряды, возникающие при перетекании электронов вблизи уровня Ферми:

$$(\Delta E_{15} - \Delta E(d)) d_{15} N_{15} = (\Delta E(d) + \Delta \Psi - \Delta E_u) d_u N_u, \quad (1)$$

где  $\Delta E(d)$  — энергия активации электропроводности материала толщиной  $d$ ,  $\Delta \Psi$  — разность работ выхода,  $\Delta E_{15}$  — энергия активации электропроводности материала, выросшего за первые 15 мин,  $d_{15}$  — его толщина,  $N_{15}$  — плотность локализованных состояний на уровне Ферми,  $\Delta E_u$  — энергия активации электропроводности нелегированного  $a$ -Si:H,  $d_u$  — его толщина,  $N_u$  — плотность локализованных состояний на уровне Ферми.

Результаты расчетов по формуле (1) приведены на рис. 5, с в сравнении с экспериментальными данными. В качестве подгоночных параметров выступали отношение плотностей локализованных состояний на уровне Ферми ( $N_{15}/N_u$ ) и разность работ выхода ( $\Delta \Psi$ ). Наилучшее согласие с экспериментом было получено при  $N_{15}/N_u \approx 7$ , что вполне согласуется с возможной оценкой по отношению коэффициентов поглощения при  $h\nu = 0.8$  эВ. Оптимальная величина  $\Delta \Psi$  составила 0.7 эВ и подлежит дальнейшей проверке и обсуждению.

Модель гетероперехода позволяет также легко разрешить кажущийся парадокс эффекта Стаблера–Вронского, состоящий в том, что деградация темновой проводимости в нелегированном  $a$ -Si:H и в материале, обогащенном Er, не превосходит одного порядка, а в толстых (60 м и 120 м) образцах приближается к четырем (рис. 7). Очевидно, что в материалах с зонной схемой, изображенной на рис. 8, d, появление неравновесных носителей под воздействием освещения будет сопровождаться их активным захватом на заряженные локализованные состояния вблизи уровня Ферми. Перезарядка локализованных состояний приведет к смещению в глубь зоны границы, разделяющей заполненные и пустые состояния и, следовательно, к росту энергии активации и уменьшению абсолютной величины темновой проводимости. Единственное условие для величины смещения состоит в том, что она не может превышать разницу энергий активации ( $\Delta E_{15} - \Delta E_{120}$ )  $\approx 0.35$  эВ. Этого более чем достаточно, поскольку для изменения электропроводности на  $\approx 4$  порядка смещение уровня при комнатной температуре должно составить всего лишь  $\approx 0.23$  эВ. В рамках предлагаемой модели перезарядки локализованных состояний становится очевидным и различие в скоростях деградации в образцах 60 м и 120 м: при равных скоростях генерации и захвата неравновесных носителей в 120 м содержится большая концентрация заряженных локализованных состояний, и, следовательно, относительная скорость их перезарядки за счет захвата неравновесных носителей будет меньшей, чем в образце 60 м.

## Заключение

Эрбий был введен в аморфный гидрогенизированный кремний, полученный ВЧ разложением силана, за счет термического испарения триз(2,2,6,6 тетраметил-2,5 гептадионато) Er(III) внутри плазменного промежутка. Вследствие истощения источника эрбия полученные образцы обладали выраженной слоистой структурой: ближайший к подложке, обогащенный эрбием, кислородом и углеродом слой контролировал люминесценцию с длиной волны 1.535 мкм, характерную для внутри атомных переходов эрбия  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , и содержал значительное число дефектов. Верхний слой был значительно менее дефектным и по своим фотоэлектрическим характеристикам приближался к нелегированному  $a$ -Si:H и контролировал фотопроводимость полученных образцов. Полученные данные проанализированы в рамках моделей легирования  $a$ -Si:H эрбием с образованием проводимости  $n$ -типа и формирования гетероперехода по мере роста пленки.

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS 97-1910 и COPERNICUS 977048-SIER.

## Список литературы

- [1] G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, (1993).
- [2] C. Coffa, A. Polman, R.N. Shwartz. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **422** (1996).
- [3] M.S. Bressler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yassievitch, B.P. Zakharchenya, W. Fuhs, A. Sturm. Appl. Phys. Lett., **67**, 3599 (1995).
- [4] T. Oestereich, C. Swiatowski, I. Broser. Appl. Phys. Lett., **56**, 446 (1990).
- [5] J.H. Shin, R. Serna, G.N. van den Hoven, A. Polman, W.G.J.H.M. van Sark, M. Vredenberg. Appl. Phys. Lett., **68**, 997 (1996).
- [6] A.R. Zanatta, L.A.O. Nunes, L.R. Tessler. Appl. Phys. Lett., **70**, 511 (1997).
- [7] V.B. Voronkov, V.G. Golubev, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, N.A. Feoktistov, N.I. Gorshkov, D.N. Suglobov. Phys. Sol. St., **40**, 1301 (1998).
- [8] Е.И. Теруков, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, О.Б. Гусев, Г. Вайзер. ФТП, **32**, 8 (1998).
- [9] R.A. Street. In: *Hydrogenated Amorphous Silicon*, ed. by R.W. Cahn, E.A. Davis and I.M. Ward (Cambridge University Press, 1991) p. 293.
- [10] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. J. Appl. Phys., **78**, 3867 (1995).
- [11] S. Hasegawa, J. Kasajima, T. Shimizu. Phil. Mag. B, **43**, 149 (1981).

Редактор В.В. Чалдышев

## The action of erbium on electrical and photoelectrical properties of amorphous silicon obtained by high-frequency decomposition of silane

E.I. Terukov, M.M. Kazanin, O.I. Kon'kov,  
V.Kh. Kudoyarova, K.V. Kougiya\*, Yu.A. Nikulin\*,  
A.G. Kazanskii<sup>†</sup>

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

\*St. Petersburg State Pediatric Medical Academy,  
194100 St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> M.V. Lomonosov Moscow State University,  
119899 Moscow, Russia

**Abstract** Erbium was introduced into GD discharge produced amorphous silicon through the thermal evaporation of TRIS (2,2,6,6-tetramethyl-2,5-heptanedionato) Er(III) inside the plasma. The samples had a laminated structure due to exhaustion of Er source. The nearest to a substrate layer was enriched by erbium, oxygen and carbon. It controlled the luminescence at 1.535 microns connected with erbium  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transitions and contained a large number of defects. The top layer was less defective and its photo-electric characteristics were similar to those of undoped  $\alpha$ -Si:H. This layer controlled the photoconductivity of samples. The experimental data are analyzed within the framework of models of Er doping  $\alpha$ -Si:H into a  $n$ -type conductivity and formation of heterojunction during the growth of a film.