

Влияние кислорода на интенсивность фотолюминесценции Er (1.54 мкм) в пленках $a\text{-Si:H}$, легированных эрбием

© В.Х. Кудрярова, А.Н. Кузнецов, Е.И. Теруков, О.Б. Гусев, Ю.А. Кудрявцев, Б.Я. Бер, Г.М. Гусинский, W. Fuhs*, G. Weiser†, H. Kuehne†

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

* Hahn-Meitner Institut, Berlin, Germany

† Fachbereich Physik Philipps Universität, Marburg, Germany

(Получена 22 апреля 1998 г. Принята к печати 27 апреля 1998 г.)

Исследовано влияние кислорода на фотолюминесценцию эрбия (ФЛ Er, 1.54 мкм) в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном эрбием. Пленки $a\text{-Si:H(Er)}$ были изготовлены совместным распылением мишеней Si и Er с применением технологии разложения силана на постоянном токе в магнитном поле. Концентрация кислорода изменялась путем увеличения парциального давления кислорода в камере и изменялась от 10^{19} до 10^{21} см⁻³. Показано, что, как в случае кристаллического кремния, легированного эрбием ($c\text{-Si(Er)}$), кислород оказывает влияние на интенсивность 1.54 мкм ФЛ в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$. Значение концентраций эрбия и кислорода, при которых наблюдается максимальная интенсивность ФЛ Er, на 2 порядка выше, чем в кристаллическом кремнии. Увеличение интенсивности ФЛ Er при комнатной температуре и более слабая температурная зависимость ФЛ Er по сравнению с $c\text{-Si(Er,O)}$ свидетельствуют о перспективе использования пленок $a\text{-Si:H(Er)}$ для оптоэлектронных применений.

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуется фотолюминесценция (ФЛ) и электролюминесценция (ЭЛ) редкоземельных ионов (РЗИ) в полупроводниковых материалах. Интерес к таким исследованиям продиктован возможностью применения электронной накачки РЗИ и создания электролюминесцентных источников света с длиной волны, используемой в фотонных системах связи. В настоящий момент наибольшее число работ выполнено на кристаллическом кремнии, легированном эрбием ($c\text{-Si(Er)}$), в связи с перспективой создания электролюминесцентного излучения на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимуму потерь в оптическом кварцевом волокне.

Излучение 1.54 мкм связано с переходом $I_{13/2} - I_{15/2}$ в $4f$ оболочке ионов Er^{+3} . Поскольку внутренняя $4f$ оболочка экранирована внешними электронными ($5s$) 2 и ($5p$) 6 оболочками, длина волны, на которой наблюдается ФЛ, не зависит ни от матрицы, в которую введен ион Er, ни от температуры. В ходе исследования ФЛ Er в $c\text{-Si(Er)}$ было установлено, что: 1) эмиссия Er^{+3} , наблюдаемая в $c\text{-Si(Er)}$, имеет слабую интенсивность при комнатной температуре из-за резко выраженного температурного гашения [1,2]; 2) легирование кислородом увеличивает интенсивность фотолюминесценции эрбия при комнатной температуре [1,3]. Недавно мы обнаружили, что эффективную ФЛ [4] и ЭЛ [5] при комнатной температуре можно наблюдать в легированном Er аморфном гидрогенизированном кремнии ($a\text{-Si:H(Er)}$). При идентичных условиях измерения интенсивность ФЛ Er при комнатной температуре в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$ более чем на 2 порядка больше, чем для образцов $c\text{-Si}$, легированных Er, O и отожженных для получения оптимальной ФЛ.

В представленной работе приводятся результаты исследований влияния концентрации кислорода на интенсивность ФЛ Er в пленках $a\text{-Si:H(Er)}$.

2. Эксперимент

Пленки $a\text{-Si:H(Er)}$, используемые в наших исследованиях, были приготовлены сораспылением мишеней Si и Er с применением технологии разложения силана на постоянном токе (dc -разложение) в магнитном поле. Использовался стандартный реактор, предназначенный для магнетронного распыления, однако вместо аргон-водородной смеси использовали аргон-кислород-силановую смесь (magnetron assisted silane decomposition — MASD [6]).

В настоящей работе параметры процесса напыления пленок были следующие: газ 25%SiH₄ + 75%Ar, магнитное поле 20–100 мТл, анодное напряжение 200–600 В, удельная мощность разряда $W = 0.1\text{--}1.0$ Вт/см², давление газа $P = (2.5\text{--}7.0) \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Пленки напылялись на подложки из кристаллического кремния ($c\text{-Si}$) и из плавленого кварца. Температура подложки T_s составляла 250–350°C.

Концентрация введенных Er и O, а также их концентрационные профили распределения определялись методом SIMS (secondary ion mass spectrometry) на приборе IMS-4f Cameca. Распыление осуществлялось сфокусированным пучком ионов $^{32}\text{O}_2^+$ с энергией 5.5 кэВ; первичный ток составлял 0.5 мкА, пучок разворачивался в растр 250×250 мкм, анализировалась область диаметром 60 мкм. Пересчет интенсивностей осуществлялся с использованием стандартных имплантированных образцов.

Для высокоомных образцов (содержащих большую концентрацию кислорода, $N_O > 10^{20}$ см⁻³) определе-

нии концентрации Er и O методом SIMS являлось затруднительным. В таких случаях для определения концентрации Er и O использовались ядерно-физические методы: метод обратного резерфордского рассеяния (Rutherford backscattering, RBS) и метод резонансной ядерной реакции (nuclear resonance reaction, NRR) $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. RBS и NRR наблюдались при облучении пленок a-Si:H(Er) ускоренными α -частицами, начальная энергия которых составляла 3.1 МэВ. При оценке концентрации кислорода в качестве калибровочного образца использовался SiO_2 . Содержание водорода в образцах, определенное методом инфракрасной (ИК) спектроскопии (путем интегрирования полосы поглощения 630 см^{-1}), составляло 2–9 ат%.

Спектроскопия фототермического отклонения (photo-thermal spectroscopy, PDS) использовалась для определения концентрации дефектов N_D (оборванных связей Si).

Фотолюминесценция возбуждалась Ar-лазером ($\lambda = 514\text{ нм}$). Излучение регистрировалось двойным монохроматором и детектировалось Ge-детектором, охлажденным азотом. Мощность возбуждения ФЛ во всех случаях составляла 50 мВт.

3. Результаты и обсуждение

Для того чтобы наблюдать 1.54 мкм ФЛ в c-Si(Er) при комнатной температуре, в образцы c-Si совместно имплантируют Er и O. Кроме того, для оптимизации ФЛ Er необходимы высокотемпературные отжиги. Экспериментальные результаты показывают, что максимальное значение 1.54 мкм ФЛ наблюдается при концентрации кислорода 10^{18} см^{-3} (с равной пределу растворимости кислорода в кремнии [17]), т.е. при концентрации приблизительно на порядок выше, чем концентрации ионов Er [8].

В случае аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) изготовление образцов легированных Er и O, является более простым: высокие концентрации Er и O могут быть введены в процессе совместного распыления, и для получения высоких значений интенсивности ФЛ Er не требуется проведения дополнительных высокотемпературных отжигов. Мы достигали однородного распределения Er вплоть до концентраций 10^{21} см^{-1} в пленках a-Si:H, толщина которых составляла 0.8–1.2 мкм. Типичные профили распределения Er и O, полученные методами SIMS и RBS, приведены на рис. 1 и 2.

Спектры ФЛ исследовались в широком спектральном диапазоне от 0.7 до 1.6 эВ (рис. 3). В этом спектральном диапазоне могут наблюдаться как пик ФЛ Er (0.804 эВ), так и пики ФЛ аморфного гидрогенизированного кремния: пик дефектной (0.9 эВ) и пик собственной ФЛ (1.35 эВ). На рис. 3 приведен типичный спектр ФЛ ($T = 77\text{ К}$) для a-Si:H(Er,O).

Как следует из рис. 3, в спектрах ФЛ в вышеуказанном спектральном диапазоне присутствует пик ФЛ Er (0.804 эВ) и пик дефектной ФЛ (0.9 эВ) и отсутствует

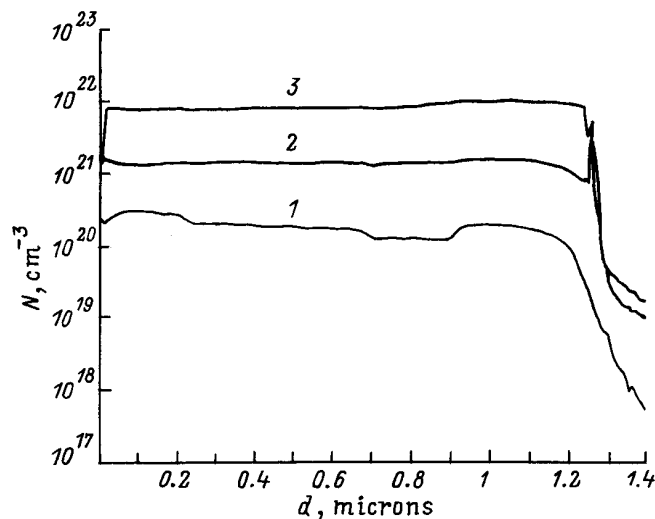


Рис. 1. Типичное распределение Er (1), O (2), H (3), полученное методом SIMS для пленки a-Si:H(Er,O) с концентрацией $N_{\text{Er}} = 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, $N_{\text{O}} = 1.5 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}$.

пик собственной ФЛ a-Si:H (1.35 эВ). Связано это с тем, что обычно в спектрах чистого, нелегированного, a-Si:H с плотностью дефектов $N_D < 10^{16}\text{ см}^{-3}$ наблюдается одна собственная полоса ФЛ при 1.35 эВ с шириной 0.3 эВ. Люминесценцию при 1.35 эВ почти всегда относят за счет переходов между состояниями в хвостах зон. Для образцов a-Si:H с концентрацией дефектов $N_D \approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$ характерно наличие дефектной ФЛ при 0.9 эВ с шириной 0.35 эВ. Линия ФЛ при 0.9 эВ возникает в результате туннелирования электронов из хвоста зоны проводимости на нейтральные (парамагнитные) оборванные связи D^0 с последующей излучательной рекомбинацией с дырками, samozахваченными на состоянии в хвосте валентной зоны. Легирование чистого a-Si:H добавляет и модифицирует состояния в щели подвижности.

Наши исследования показали, что легирование a-Si:H эрбием и кислородом приводит к увеличению плотности дефектов N_D . Концентрация дефектов, определенная, как указывалось выше, методом PDS, при увеличении степени легирования a-Si:H эрбием и кислородом изменялась от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} . Естественно, что при такой плотности дефектов наблюдается пик дефектной ФЛ и не наблюдается пик собственной ФЛ a-Si:H.

На рис. 4 приведено изменение интенсивности ФЛ Er (пика 1.54 мкм, 0.804 эВ) в зависимости от концентрации Er в пленках a-Si:H(Er,O). Концентрация кислорода в пленках была постоянной и составляла $1 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$. Интенсивность ФЛ достигает максимального значения при концентрации $N_{\text{Er}} = 1 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, дальнейшее увеличение концентрации Er приводит к уменьшению интенсивности ФЛ. Это может быть связано: 1) с образованием кластеров при высоких концентрациях Er или 2) с недостаточной концентрацией кислорода, если

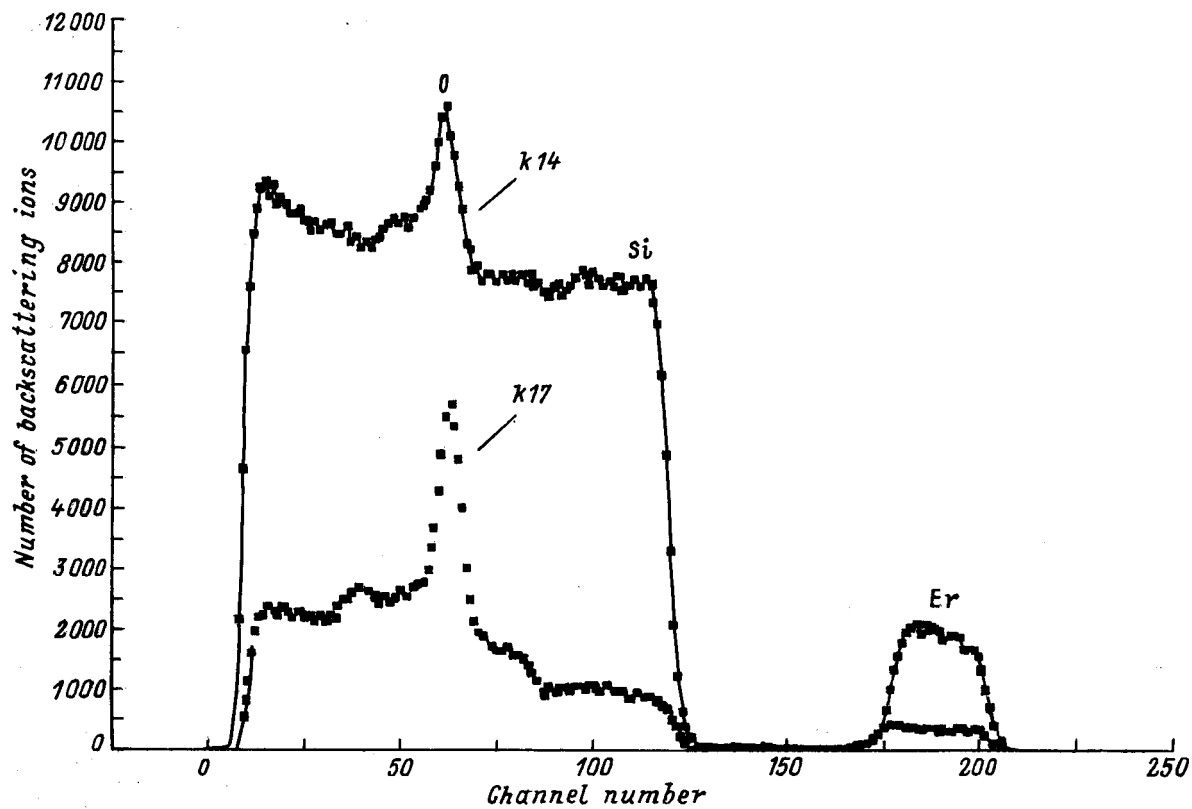


Рис. 2. Спектры обратнорассеянных α -частиц наблюдаемые методами RBS и NRR для двух пленок $a\text{-Si:H(Er,O)}$, напыленных на подложку $c\text{-Si}$: k14 — $N_{\text{Er}} = 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{O}} = 5.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; k17 — $N_{\text{Er}} = 5.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{O}} = 7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

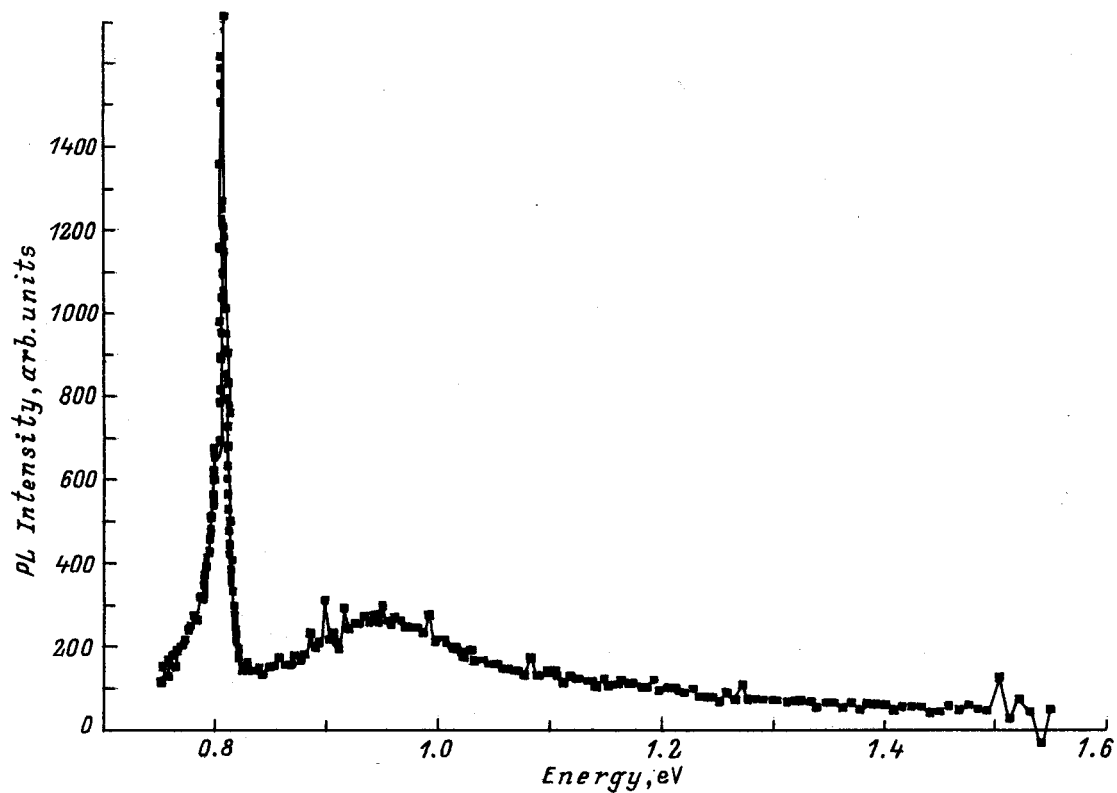


Рис. 3. Спектр ФЛ ($T = 77 \text{ K}$) для пленки $a\text{-Si:H(Er,O)}$ с концентрациями $N_{\text{Er}} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{O}} \geq 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

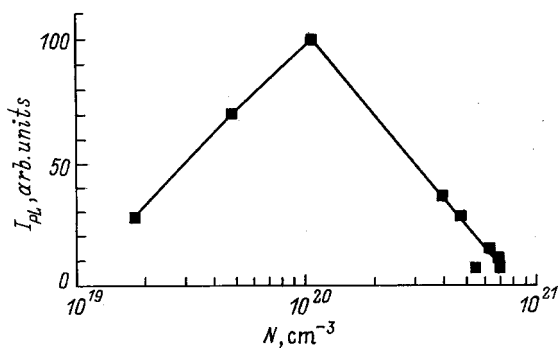


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФЛ Er (полоса 1.54 мкм) при $T = 300$ К от концентрации эрбия N_{Er} при постоянной концентрации кислорода $N_O = 2 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$.

кислород играет такую же важную роль в аморфном кремнии, как и в кристаллическом.

Для того чтобы проверить эту гипотезу, было проведено исследование влияния концентрации кислорода от 10^{19} до 10^{21} см $^{-3}$ на интенсивность ФЛ Er. Концентрацию кислорода в образцах изменяли путем изменения парциального давления кислорода в камере от $8 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

На рис. 5 приведены спектры ФЛ Er ($T = 300$ К) для образцов с различной концентрацией кислорода. Как следует из рис. 5, интенсивность 1.54 мкм ФЛ увеличивается с увеличением концентрации кислорода, и максимальная интенсивность ФЛ Er достигается при выполнении соотношения $N_O/N_{Er} \approx 10$ (рис. 6), причем значения самих концентраций на 2 порядка выше, чем в кристаллическом кремнии.

Проведенные исследования указывают на важную роль кислорода в оптической активации ионов Er также и в аморфной матрице a-Si:H(Er). По всей видимости, можно утверждать, что и в случае a-Si:H(Er) значительная часть кислорода связывается в комплексы Er-O и именно это Er, окруженный кислородом, является оптически активным и выступает в качестве люминесцентного центра для перехода $I_{13/2} - I_{15/2}$.

Исследования локального окружения Er, проведенные с использованием мессбауэровской спектроскопии [9], показали, что часть ионов Er находится в окружении атомов Si (окружение, близкое к ErSi $_2$), а часть — в окружении атомов кислорода (окружение, близкое к Er $_2$ O $_3$). Причем там, где последних больше, наблюдается более высокая интенсивность ФЛ Er.

Следует отметить, что увеличение концентрации кислорода на порядок, т. е. от 10^{20} до 10^{21} см $^{-3}$, приводит

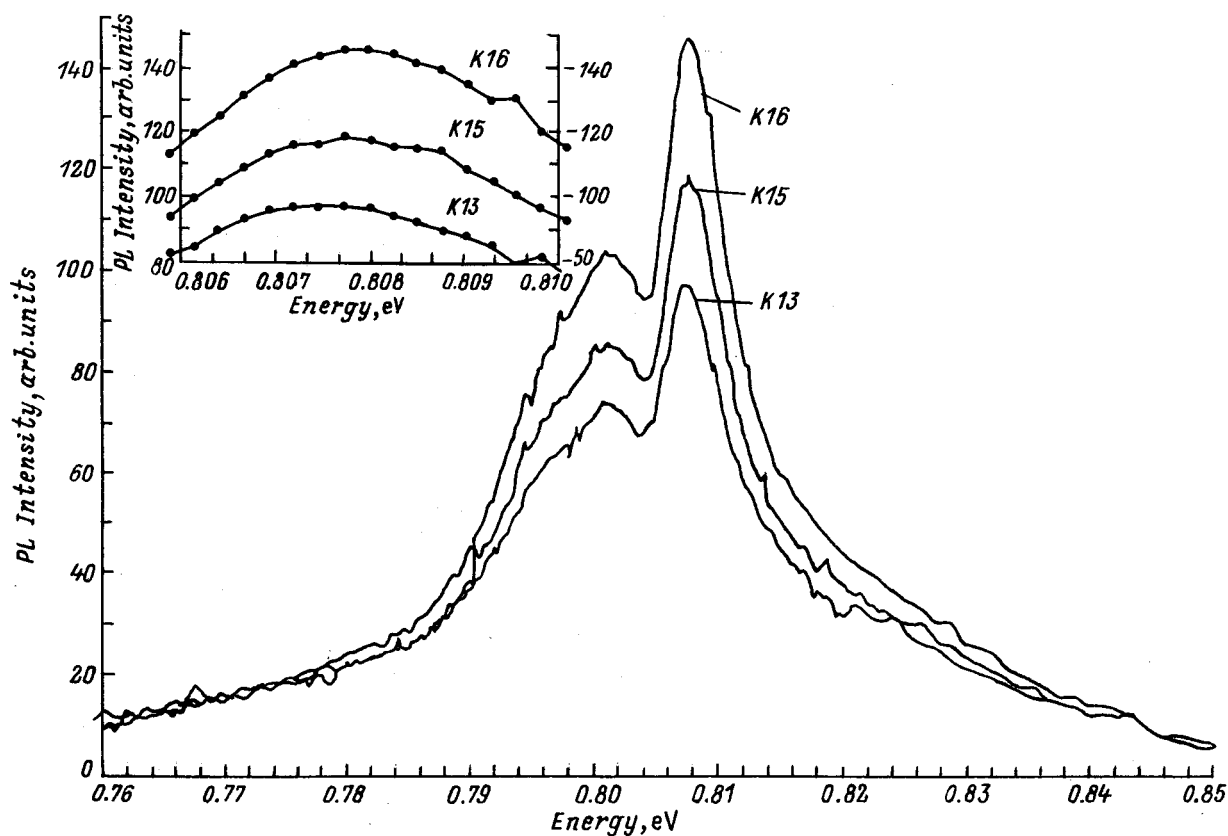


Рис. 5. Спектры ФЛ a-Si:H(Er,O) ($T = 300$ К) при постоянной концентрации эрбия $N_{Er} = 6 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ и различной концентрации кислорода N_O , см $^{-3}$: K13 — $2.5 \cdot 10^{20}$, K15 — $8.2 \cdot 10^{20}$, K16 — $2.0 \cdot 10^{21}$.

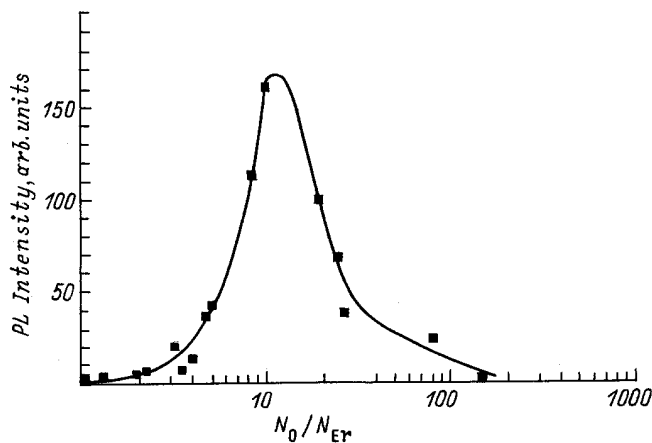


Рис. 6. Изменение интенсивности ФЛ Er ($T = 300$ К) в зависимости от соотношения концентраций кислорода и эрбия в пленках $a\text{-Si:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$.

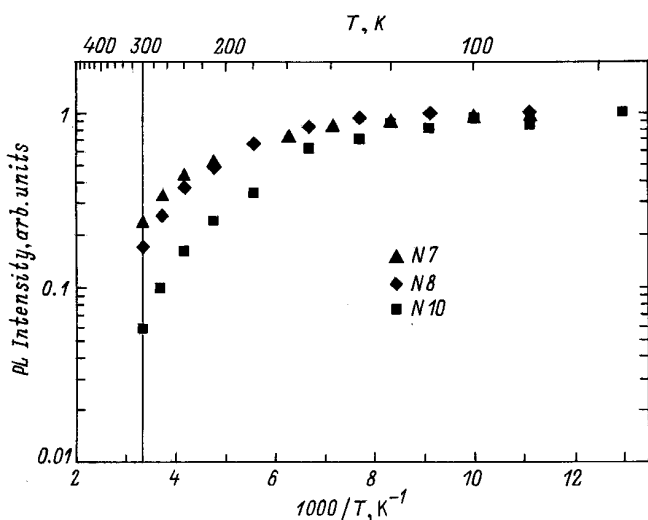


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивности ФЛ Er в образцах $a\text{-Si:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ с различной концентрацией кислорода N_{O} : $N_{10} = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_8 = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_7 = 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

к сдвигу полосы ФЛ Er на 0.001 эВ. На рис. 5 (см. вставку) приведены спектры ФЛ Er при $T = 300$ К, измеренные с большим разрешением, для пленок $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ с различной концентрацией кислорода. Наблюдается четкое различие между положениями пиков в образцах, показывающее, что присутствие дополнительного кислорода изменяет локальное окружение ионов Er. Подобный сдвиг полосы ФЛ Er из-за добавления кислорода наблюдается в $c\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ [10] и $a\text{-Si:H}$, в котором Er и O были имплантированы [11].

В $c\text{-Si}$ эрбий ведет себя как микроскопический геттер для кислорода [8], и эффективная растворимость Er в плане образования оптически активного комплекса с кислородом полностью определяется содержанием кислорода. Поскольку растворимость кислорода в

$c\text{-Si} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (предел растворимости кислорода в $c\text{-Si} 1.5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $1000-1400^\circ\text{C}$ [7]), избыточный Er, не образовавший комплекс Er-O, может образовывать преципитаты. Показано, что начиная с $N_{\text{Er}} = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T_0 = 900^\circ\text{C}$ в $c\text{-Si}$ образуются преципитаты Er, которые имеют форму таблетки, диаметр которой $\sim 300 \text{ \AA}$, а толщина 10 \AA . Структура таких преципитатов близка к ErSi_2 [12].

По-видимому, в $a\text{-Si:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, так же как и в $c\text{-Si}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, имеет место геттерирование кислорода эрбием. Различие состоит лишь в том, что растворимость Er и O в $a\text{-Si:H}$ выше, и образование преципитатов Er, которое наблюдается в $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$, в $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ может наблюдаться при концентрациях приблизительно на 2 порядка выше, чем для $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$.

Исследования влияния концентрации кислорода на температурную зависимость ФЛ Er в $a\text{-Si:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ показали, что, как и в случае $c\text{-Si}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$, увеличение содержания кислорода приводит к возрастанию интенсивности ФЛ Er при комнатной температуре и к более слабой температурной зависимости (рис. 7). Считается, что увеличение интенсивности ФЛ Er при комнатной температуре в $c\text{-Si}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ может быть связано как с увеличением концентрации оптически активных центров, так и с уменьшением времени жизни возбужденного состояния излучающего центра [3]. В случае $a\text{-Si:H}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ для того чтобы связать увеличение интенсивности ФЛ Er при увеличении концентрации кислорода с одной из вышеуказанных причин, необходимо проведение дополнительных исследований.

Заключение

Проведенные исследования показали, что, как и в случае $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$, кислород оказывает влияние на интенсивность 1.54 мкм ФЛ в пленках $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$. Максимальное значение ФЛ достигается при соотношении концентраций $N_{\text{O}}/N_{\text{Er}} \approx 10$ (т.е. реализуется локальное окружение ионов эрбия, близкое к локальному окружению ионов эрбия в структуре Er_2O_3). Значения концентраций эрбия и кислорода, при которых наблюдается максимальное значение интенсивности ФЛ, на 2 порядка выше, чем в кристаллическом кремнии, что связано с большей, чем в кристаллическом кремнии растворимостью Er и кислорода в аморфной матрице. Увеличение интенсивности ФЛ Er при комнатной температуре и более слабая ее температурная зависимость по сравнению с $c\text{-Si}\langle\text{Er},\text{O}\rangle$ свидетельствуют о перспективе использования пленок $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ для оптоэлектронных применений.

Работа частично поддержана Volkswagen-Stiftung (грант N 1/71 646), Российским фондом фундаментальных исследований (грант N 96-02-16931-a) и грантом Министерства науки (грант N 1С91.11Ф020).

Список литературы

- [1] P.N. Favennec, H.L. Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi, M. Gaunean. *Japan. J. Appl. Phys.*, **29**, L.524 (1990).
- [2] P.N. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poaste, L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2672 (1991).
- [3] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. *Phys. Rev. B*, **49**, 16 313 (1994).
- [4] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.I. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yasievich, B.P. Zakharchenya, W. Fuhs, A. Sturm. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3599 (1995).
- [5] O.B. Gusev, A.N. Kuznetsov, E.I. Terukov, M.S. Bresler, V.Kh. Kudoyarova, I.N. Yassievich, B.P. Zakharchenya, W. Fuhs. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 240 (1997).
- [6] V. Marakhonov, N. Rogachev, J. Ishkalov, J. Makakhonov, E. Terukov, V. Chelnokov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137/138**, 817 (1991).
- [7] *Технология СБИС*, под ред. С. Зи (М., Мир, 1986) т. 1, б, с. 286.
- [8] 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).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, В.Х. Кудоярова, А.Н. Кузнецов, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **22**, 12, 960 (1996).
- [10] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3874 (1995).
- [11] J.H. Shin, R. Serna, van den Hoven, A. Polman, W.G.H.M. van Sark, A.M. Vredenberg. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 997 (1996).
- [12] D.J. Eaglesham, J. Michel, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poarte, J.L. Benton, A. Polman, Y.-H. Xie, L.C. Kimerling. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2797 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of oxygen on the intensity of erbium (1.54 μm) photoluminescence in erbium-doped a-Si:H films

V.H. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, E.I. Terukov,
O.B. Gusev, Yu.N. Kudr'avtsev, B.Ya. Ber,
G.M. Gusinskii, W. Fuhs*, G. Weiser†, H. Kuehne†

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

* Hahn-Meitner Institute, Berlin, Germany

† Fachbereich Physik Phillips Universität,
Marburg, Germany