# Влияние эрбия на электронные ловушки в структурах *a*-Si:H(Er)/*c*-Si, полученных методом плазмохимического осаждения

© В.С. Лысенко, И.П. Тягульский, И.Н. Осиюк, А.Н. Назаров, Я.Н. Вовк, Ю.В. Гоменюк, Е.И. Теруков\*, О.И. Коньков\*

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, 252028 Киев, Украина \*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Впервые исследованы электрические свойства и характеристики дефектов верхней половины запрещенной зоны, образующихся при введении эрбия в аморфный гидрированный кремний *a*-Si:H(Er), полученный методом плазмохимического осаждения (PECVD).

Обнаружение эффективной фотолюминесценции ионов эрбия при комнатной температуре в аморфном гидрогенизированном кремнии a-Si:H(Er), изготовленном методом магнетронного распыления [1], стимулировало исследования эрбиевой люминесценции в a-Si:H(Er), полученном по различным технологиям. Так, в работе [2] впервые сообщается о наблюдении эрбиевой люминесценции в a-Si: H(Er), полученном методом плазмохимического осаждения (PECVD). Как известно, этот метод является основным для изготовления аморфного кремния приборного качества для солнечных элементов. Механизм возбуждения электролюминесценции, как считают авторы [3], обусловлен оже-процессом, в котором электроны из зоны проводимости a-Si:H захватываются на оборванные связи кремния (*D*-центры) с передачей энергии в *f*-оболочку ионов эрбия. Введение эрбия в аморфную матрицу a-Si:H приводит, наряду с образованием оборванных связей, к локальной дисторсии водородно-кремниевых и кремнийкремниевых связей. В последнем случае, как известно, образуются системы мелких ловушек вблизи края разрешенных зон. До настоящего времени остается невыясненным вопрос о характере электрически активных центров (энергии активации, энергетического распределения) в аморфном гидрогенизированном кремнии, возникающих при введении эрбия, хотя подобные исследования целесообразны как для уточнения физической модели электролюминесценции структур, содержащих эрбий, так и для контроля технологии (уменьшение безызлучательной рекомбинации и т. д.).

В настоящей работе впервые представлены результаты исследований электрических свойств и характеристик уровней, образующихся в верхней половине запрещенной зоны a-Si:H(Er), полученного методом плазмохимического осаждения путем высокочастотного (ВЧ) разложения силана с использованием в качестве источника эрбия металлоорганического порошка  $Er(TMHД)_3$ .

#### Образцы и методика эксперимента

Исследованные образцы были получены в обычной установке для синтеза a-Si: Н методом ВЧ разложения (PECVD) газовой смеси: 25% SiH<sub>4</sub> + 75% Ar. Источником эрбия служил порошок Er(ТМНД)<sub>3</sub>, нагреваемый в специальном термическом испарителе до температур 140, 165, 190°С. Процесс получения слоев *a*-Si: H(Er) детально описан в работе [4]. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний *п*-типа проводимости марок КЭФ-4.5 или КЭФ-40. Осаждение пленок производилось при температуре подложек  $T_s = 220^{\circ}$ C. Толщина исследуемых пленок составляла 0.6 мкм при времени осаждения 60 мин. Профили концентрации введенного Er и H, а также сопутствующих примесей C и O определялись методом вторичной ионной масспектрометрии (ВИМС). Концентрация эрбия составляла 3 · 10<sup>20</sup> и  $10^{21} \,\mathrm{cm}^{-3}$  для пленок, полученных при температуре испарителя 140 и 190°С соответственно, и кислорода — 5 · 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup> для обоих режимов эксперимента. В качестве контакта к поверхности *a*-Si:H(Er) использовался термически напыленный алюминий. Контакт к тыльной стороне кристаллической подложки (c-Si) осуществлялся с помощью эвтектического сплава Ga-Zn.

Исследования энергетического спектра электрически активных центров в полученных таким образом гетероструктурах *a*-Si:H(Er)/*c*-Si проводились методом термоактивационной токовой спектроскопии в широком температурном диапазоне от 7 до 350 K, причем в интервале температур 7–170 K (условно обозначенном I, или "низкотемпературным" интервалом) использовалась криогенная установка с хладоагентом — жидким гелием, а в диапазоне 80–350 K (обозначенном II, или "высокотемпературным" интервалом) — установка с жидким азотом. Криогенные установки включали в себя управляемые с помощью ЭВМ терморегуляторы, реализующие как линейный режим нагревания образца с постоянной скоростью 0.1-0.3 K/c, так и режим "фракционного" (ступенчатого) нагревания образца [5]. Измерения термоактивационных токов проводились по следующим схемам, различным для I и II интервалов температур. При работе в I интервале гетероструктура *a*-Si:H(Er)/*c*-Si закорачивалась при комнатной температуре и в таком состоянии охлаждалась в темноте до температуры 7-10 К (температуры заполнения —  $T_{mod}$ ). Затем к структуре прикладывалось напряжение, полярность которого соответствовала обратному смещению гетероструктуры (напряжение заполнения уровней —  $V_{mod}$ ). Структура освещалась лампой накаливания малой интенсивности в течение 1 мин. После прекращения освещения структура нагревалась с постоянной скоростью и регистрировался термоактивационный ток.

В случае исследований от азотных температур и выше к структуре при различных температурах заполнения (от 100 до 320 К — во II температурном интервале) прикладывалось напряжение заполнения, и под этим напряжением она охлаждалась до температуры жидкого азота. После снятия напряжения заполнения структура закорачивалась на электрометр, нагревалась и измерялся термоактивационный ток. Проводились также эксперименты по заполнению центров при 77 К путем освещения структуры с приложенным обратным смещением.

## Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные спектры термоактивационного тока, измеренные в I интервале температур для структуры *a*-Si:H(Er)/*c*-Si. Как видно из рисунка, введение эрбия существенно изменяет вид спектра выше 17 К, а именно, в спектре появляется два зависящих от эрбия пика тока (L2 и L3), особенно хорошо проявляющиеся при большой концентрации эрбия. Их температуры максимума составляют 21 и 30 К соответственно. Видно, что с ростом концентрации эрбия от  $3 \cdot 10^{20}$  до  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> амплитуда пика L2 увеличивается почти на порядок и начинает проявляться относительно широкий пик L3.

С увеличением концентрации эрбия значительно возрастает термоактивационный ток во всем диапазоне температур (рис. 1, b, кривые 1, 2). При большой концентрации эрбия в диапазоне температур 80-160 К проявляется четкая структура пиков тока (рис. 1, b, кривая 1).

Спектр термоактивационного тока, измеренный во II интервале температур (80-350 K) для структуры с максимальной концентрацией эрбия, представлен на рис. 2. Этот рисунок демонстрирует также влияние напряжения заполнения уровней на спектр термоактивационного тока, что позволило определить температуры максимумов отдельных пиков, формирующих ток. Важно отметить, что приложение напряжения к структуре при температуре жидкого азота не приводило к проявлению термоактивационных процессов, что свидетельствует о локализации глубоких уровней в слое *a*-Si: Н. Измерения



Рис. 1. Низкотемпературные спектры термостимулированного тока образцов a-Si:H(Er)/c-Si, полученных при различных температурах источника эрбия, °C: 1 - 190, 2 - 140;3 — нелегированная пленка. Заполнение светом при 7 К. a — начальная часть спектра при 10–35 К. Для наглядности кривая l смещена вниз на  $1.5 \cdot 10^{-13}$  А; b — полный вид спектра.

термоактивационных токов при варьировании температуры заполнения, а также заполнение светом при 80 К служили комплиментарным методом для определения количества и температуры максимумов тока. Качественный анализ этих результатов позволил заключить, что в спектрах термоактивационных токов проявляются электронные ловушки, принадлежащие верхней половине запрещенной зоны, за исключением пика *P*1 (рис. 2), имеющего поляризационную природу.

Энергии активации электронных ловушек определялись методами начального наклона [6], анализа температурного положения пика тока [7] и фракционной термической расчистки [8]. Как видно из рис. 3, наличие "полочек" на температурной зависимости эффективной энергии активации свидетельствует о системе квазидискретных уровней электрически активных дефектов [8]. Энергии активации ловушек, определенные различными методами, приведены в таблице.

Среди ловушек в верхней половине запрещенной зоны, существующих в гетероструктурах *a*-Si:H(Er)/*c*-Si в



**Рис. 2.** Зависимости термостимулированного тока структуры *a*-Si: H(Er)/*c*-Si (температура источника эрбия 190°С) при заполнении уровней напряжением при температуре 320 K,  $V_{\text{mod}}$ , B: 1 - 8, 2 - 6, 3 - 4, 4 - 2.

температурном диапазоне 7–350 К, можно выделить три группы доминирующих центров.

Во-первых, мелкие центры, формирующие ярко выраженный пик термоактивационного тока с температурой максимума  $T_{\text{max}} = 15 - 16 \text{ K}$ . Явной зависимости от содержания эрбия в пленке не обнаружено (этот же пик проявляется и в нелегированном слое *a*-Si:H (рис. 1, кривая 3), однако его интенсивность в слоях a-Si:H(Er) несколько выше). Этот пик проявляется в нелегированных слоях, полученных как на подложке КЭФ-4.5, так и на КЭФ-40. Таким образом, он не связан с мелкими примесями, термодонорами и дефектами подложки. Оценка энергии активации по температуре максимума дала значение 34 мэВ. Анализ формы пика, проведенный по методу [11], показал, что полуширина пика L1 всегда меньше рассчитанного теоретически для случаев самого узкого пика чисто термоактивационной природы (моноэнергетического уровня, расположенного в приповерхностной области *с*-Si с малым перезахватом). Следует отметить, что подобные пики термоактивационного тока наблюдались в системах SiO<sub>2</sub>/Si [12] и в a-SiC/c-Si [13] и приписывались ловушкам, локализованным в тонких переходных слоях (толщиной 0.4-2.5 нм) между SiO<sub>2</sub> (или *a*-SiC) и кристаллическим Si, отделенных потенциальным барьером от *c*-Si подложки. Разрядка ловушек при нагревании структуры (формирование термоактивационного тока) обусловлена туннельноактивационным механизмом с участием фононов, локализованных на дефектах переходного слоя [14]. Наиболее четко соответствие энергий активации ловушек энергиям локальных поверхностных фононов различной природы проявляется для структур SiO<sub>2</sub>/Si [14]. Подобные соображения, на наш взгляд, могут быть применены и к системе *a*-Si:H(Er)/*c*-Si. Как уже отмечалось в работе [1], исследуемый материал обладает сложной структурой, содержащей в окружении атома Er как связи C–H, так и группы O–H, а рамановские спектры



**Рис. 3.** Температурная зависимость эффективной энергии активации  $E_A$ , полученной фракционной термической расчисткой спектров термостимулированного тока, представленных на рис. 2, для структур *a*-Si:H(Er)/*c*-Si (температура источника эрбия 190°C).

Эксперимент		Литературные данные				
Тип	Температура максимума T <sub>max</sub> , K	Энергия активации, эВ				Предполагаемая
ловушки		J.T. Randall et al. [7]	R.A. Cresswell et al. [8]	S. Libertino et al. [9]	J.L. Benton et al. [10]	уровней
L1	15.8	0.034				Ловушки на интерфейсе <i>a</i> -Si:H(Er)/c-Si
L2	20.9	0.043			E(S) 0.09	Донорные уровни
L3	29.2	0.062			0.06	) <sup>ypolini</sup>
L4	60	0.12				Не связан с эрбием
L5	90	0.18	0.10			)
<i>L</i> 6	100	0.20	0.11			Komutekch Fr-O
				0.15 (E5)	0.14	
L7	120	0.25	0.20	0.20 (E4)	0.18	)
L8	128	0.27	0.28	0.26(E3)	0.27	
L9	138	0.28	0.24			
L10	147	0.30	0.34	0.36 (E2)	0.31	
					0.32	
L11	176		0.46		0.48	
L12	225		0.55	0.51 (E1)		
L13	240		0.60			
L14	260		0.65			) D
L15	274		0.76			$\int D$ -центр?
<i>P</i> 1	304		0.84			Поляризация Er-комплекса

Энергия активации пиков термостимулированного тока структур a-Si: H(Er)/c-Si

отражают увеличение композиционного и структурного беспорядка, связанного с встраиванием примесей (Er, O, С) в матрицу аморфного гидрогенизированного кремния. О фазовой неоднородности структур a-Si: H(Er)/c-Si свидетельствуют также данные по ВИМС (рис. 4), подтверждаемые оптическими измерениями [4]. Пик L1, по нашему мнению, связан с ловушкой, локализованной на интерфейсе между *a*-Si:H(Er) и *c*-Si, разряд которой при нагреве происходит по механизму, предложенному в работе [14]. Увеличение амплитуды пика, наблюдаемое после введения эрбия, может быть связано с увеличением механических напряжений на границе раздела, вызываемых введением примесей на границе в процессе роста. К первой группе пиков, не связанных напрямую с присутствием эрбия, следует отнести и пик L4. Максимальная величина этого пика наблюдается на нелегированной структуре, а "следы" проявляются и в легированных структурах (рис. 1, b). Необходимо отметить, что в низкотемпературных (20-100 К) спектрах термостимулированной проводимости на объемном a-Si: Н подобный пик не проявляется [15], и для выяснения его природы необходимы детальные исследования гетероинтерфейсов a-Si:H/c-Si.

Ко второй группе центров следует отнести уровни, формирующие при термоактивации пики L2 и L3 (рис. 1, *a*) с энергиями активации 43 и 62 мэВ, амплитуды которых увеличиваются с концентрацией эрбия. Повидимому, наблюдаемые в a-Si: H(Er)/c-Si уровни имеют ту же природу, что и мелкие доноры в монокристаллическом кремнии, имплантированном ионами эрбия, обнаруженные как в холловских измерениях (энергия активации 70 мэВ) [16], так и в нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) [10]. По нашему мнению, комплекс, содержащий эрбий, который формирует при ионной имплантации моноэнергетический донор с энергией активации 70 мэВ [16], идентичен центру с энергией активации 62 мэВ. Уменьшение энергии активации может быть обусловлено как спецификой формирования мелкого донора в аморфной матрице, так и существенно неравновесным характером применяемого нами метода термоактивационного анализа (влиянием сильного поля и эффектов типа Пула-Френкеля). Действительно, донорный характер двух мелких электронных состояний был установлен в работе [10] из анализа проявления эффекта Пула-Френкеля в НСГУ. Энергия активации более глубокого из них составляла 60 мэВ



**Рис. 4.** Распределение по толщине концентраций компонентов пленок, измеренное методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Пленки выращены в течение 60 мин, при легировании при температурах источника эрбия  $T_{\rm Er}$ , °C: a - 140, b - 195.

(см. таблицу), а энергию дополнительного более мелкого уровня E(S) определить не удалось [10]. Не исключено, что в слое *a*-Si:H(Er) подобный мелкий донор (или донорная зона в хвосте плотности состояний) формирует пик тока с энергией активации 43 мэВ. О легирующих свойствах центров, связанных с эрбием, свидетельствуют также изменения в характере фоновой темновой проводимости исследуемых структур (рис. 5). При увеличении концентрации эрбия существенно возрастает проводимость образцов и изменяется характер ее температурной зависимости.

К третьей группе центров, связанных с эрбием, следует отнести уровни, проявляющиеся в диапазоне температур от 90 до 280 К. Из сопоставления с литературными данными из работ [9,10], посвященных исследованиям методом НСГУ глубоких уровней, вводимых имплантацией Ег в *с*-Si (как чистый эпитаксиальный, так и монокристаллический кремний с различным содержанием остаточного кислорода), и наблюдаемой трансформацией центров после соимплантации кислорода и проведения отжигов, можно сделать вывод, что по крайней мере наблюдаемые нами уровни L7-L13соответствуют Ег-комплексам или расположению Ег в нестабильных конфигурациях. В работе [10] обнаруже-

но образование стабильного Er-O-комплекса с энергией активации E<sub>c</sub> – 0.15 эВ, вызывающего эффективное возбуждение Er посредством рекомбинации электроннодырочных пар, связанных на этом уровне [17]. В работе [10] усиление электролюминесценции эрбия связывается с уровнем 0.16 эВ. По мнению авторов [16], обнаруженная ими трансформация донорного состояния  $E_c - 0.117$  эВ в более глубокое донорное состояние с энергией  $E_c - 0.145$  эВ при увеличении температуры постимплантационного отжига способствует процессам возбуждения центров, содержащих эрбий. Таким образом, наличие в легированном эрбием монокристаллическом кремнии глубоких уровней с энергиями 0.117, 0.145, 0.15 и 0.16 эВ может служить индикатором Er-О-комплексов, стимулирующих электролюминесценцию. В связи с этим наблюдаемые нами уровни L5-L6, вероятно, отражают эрбий-кислородные комплексы в матрице a-Si:H, однако прямой перенос таких представлений на случай аморфного гидрогенизированного кремния вызывает определенные трудности.

С одной стороны, на основании данных, полученных в работе [18], считается, что излучающими центрами в *c*-Si, в *a*-Si:H(Er), а также в *a*-Si:H(Er), подвергнутых высокотемпературному отжигу, являются кластеры окисла эрбия. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{169}$ Er( $^{169}$ Tm) было показано, что оптически активными центрами фотолюминесценции



**Рис. 5.** Температурные зависимости обратного темнового тока структур *a*-Si: H(Er)/*c*-Si, полученных при температурах источника ионов эрбия  $T_{\rm Er}$ , °C: 1 - 190, 2 - 165, 3 - 140.

являются кластеры, структура которых, как и в c-Si, соответствует окислу  $\mathrm{Er}_2\mathrm{O}_3$ , но природа кластеров несколько различна по локальному окружению. Как следует из данных ВИМС (рис. 4), существует достаточная концентрация кислорода для образования подобных кластеров в обогащенном эрбием слое аморфного кремния.

С другой стороны, при анализе уровней в a-Si:H(Er) необходимо учитывать специфику легирования и введения дополнительной примеси в аморфный материал. Известно, что в аморфных материалах существуют "собственные хвосты" плотности состояний, вызванные флуктуацией углов связи и их длины. Другой тип разупорядочения сетки, такой как оборванные связи или примеси, приводит к образованию другого типа состояний в запрещенной зоне. Они влияют на собственные хвосты двумя путями: их присутствие увеличивает разупорядоченность сетки и уширяет собственные хвосты, а энергетическое распределение некоторых состояний в запрещенной зоне (в частности, мелких доноров) может перекрываться с хвостами. Реальный хвост представляет собой суперпозицию этих двух вкладов [19]. Установлено, что при увеличении концентрации мелких легирующих примесей в аморфном кремнии увеличивается и плотность оборванных связей, заряженных отрицательно в материале *n*-типа, причем их концентрация пропорциональна корню квадратному из общей концентрации примеси [20]. В нашем случае введение атомов Ег в аморфную матрицу приводит к образованию глубоких уровней L14 и L15 с концентрацией, значительно более высокой, чем все выше описанные уровни, и увеличивающейся с ростом концентрации введенного Er. Так как энергии активации этих уровней (0.65 и 0.76 эВ) близки к энергии активации двукратно и однократно отрицательно заряженных оборванных связей (0.54 и 0.90 эВ соответственно) [21], можно предположить, что они соответствуют кремниевым оборванным связям (Д-центрам), которые способствуют резонансной передаче энергии иону эрбия [22].

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы электрические свойства и характеристики уровней дефектов в верхней половине запрещенной зоны, образующихся при введении эрбия в аморфный гидрированный кремний *a*-Si:H(Er), полученный методом PECVD.

### Список литературы

- М.С. Бреслер, О.В. Гусев, Б.П. Захарченя, В.Х. Кудоярова, Е.И. Теруков, В. Фус, И.Н. Яссиевич. ФТТ, 38, 1189 (1996).
- [2] Е.И. Теруков, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, О.Б. Гусев, Г. Вайзер. ФТП, **32**, 987 (1998).
- [3] О.Б. Гусев, М.С. Бреслер, Б.П. Захарченя, А.Н. Кузнецов, П.Е. Пак, Е.И. Теруков, К.Д. Цэндин, И.Н. Яссиевич. ФТТ, 41, 210 (1999).
- [4] Е.И. Теруков, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, К.В. Коугия, Ю.А. Никулин, А.Г. Казанский. ФТП, 34, 861 (2000).
- [5] Y. Gobrecht, D. Hofman. J. Chem. Phys. Soc., 27, 509 (1966).

- [6] G.F. Garlick, A.F. Gibson. Proc. Phys. Soc., 60, 574 (1948).
- [7] J.T. Randall, M.N.F. Wilkins. Proc. Roy. Soc., A184, 366 (1945).
- [8] R.A. Cresswell, M.M. Perlman. J. Appl. Phys., 41, 2365 (1970).
- [9] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. J. Appl. Phys., 78, 3867 (1995).
- [10] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, Y.-H. Xie, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. J. Appl. Phys., 70, 2667 (1991).
- [11] A.H.M. Shousha. Thin Sol. Films, 20, 33 (1974).
- [12] V.S. Lysenko, T.N. Sytenko, V.I. Zimenko, I.P. Tyagulski, O.V. Snitko. Phys. St. Sol. (a), **59**, 115 (1980).
- [13] V.S. Lysenko, I.P. Tyagulski, Y.V. Gomeniuk, I.N. Osiyuk, I.I. Tkach. J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 1499 (1998).
- [14] V.S. Lysenko, T.N. Sytenko, V.I. Zimenko, O.V. Snitko. Phys. St. Sol. (a), 71, 619 (1982).
- [15] S.D. Baranovskii, M. Zhy, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, M.B. von der Linltn, W.F. Van der Weg. Phys. Rev. B, 55, 16226 (1997).
- [16] В.В. Емцев, В.В. Емцев (мл.), Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, Й. Михель, Л.С. Киммерлинг. ФТП, 33, 649 (1999).
- [17] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey. J. Appl. Phys., 78, 3874 (1995).
- [18] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насреддинов, П.П. Серегин, М.М. Мездрогина, Е.И. Теруков. ФТП, **32**, 68 (1998).
- [19] J. Tauc. J. Non-Cryst. Sol., 97 & 98, 149 (1987).
- [20] V. Stutzman. Phil. Mag. B, 53, L15 (1986).
- [21] H. Kida, T. Kumada, H. Okumoto, Y. Hamakawa. Sol. St. Commun., 59, 233 (1986).
- [22] М.С. Бресслер, Т. Грегоркович, О.Б. Гусев, Н.А. Соболев, Е.И. Теруков, И.Н. Яссиевич, Б.П. Захарченя. ФТТ, 41, 851 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

### The erbium effect on electronic traps in a-Si:H(Er)/c-Si structures produced by CVD method

V.S. Lisenko, I.P. Tyagulskii, I.N. Osiyuk, A.N. Nazarov, Ya.N. Vovk, Yu.V. Gomenuk, E.I. Terukov\*, O.I. Konkov\*

Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences, 252028 Kiev, the Ukraine \*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Electrical properties and characteristics of Er-induced defects into the upper part of PECVD *a*-Si:H forbidden gap were studied.