

# Природа примесных центров редкоземельных металлов и процессы самоорганизации в $a$ -Si(H)

© М.М. Мездрогина, И.Н. Трапезникова<sup>¶</sup>, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов\*, Н.П. Серегин\*, П.П. Серегин\*

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

\*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 апреля 2002 г. Принята к печати 11 апреля 2002 г.)

Продемонстрировано существование процессов самоорганизации в пленках  $a$ -Si(H):Er: появление упорядоченной структуры кристаллитов [Er–O] в неупорядоченной структурной сетке  $a$ -Si(H):Er. Показано, что основным параметром процесса самоорганизации является управляющий параметр, каковым в пленках  $a$ -Si(H):Er является концентрация комплексов [Er–O]. Уменьшение размеров кристаллитов, увеличение плотности частиц приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции при  $\lambda = 1.54$  мкм, т. е. к увеличению оптической активации ионов Er в пленках  $a$ -Si(H):Er.

## 1. Введение

Проблема электрической неактивности примесных атомов в аморфном гидрогенизированном кремнии  $a$ -Si(H) может быть решена лишь при условии комплексного исследования состояния примесных атомов, когда, кроме традиционных методов физики полупроводников, используются методы, позволяющие идентифицировать зарядовое состояние примесных атомов и природу их локального окружения [1]. К числу таких методов принадлежит, в частности, мессбауэровская спектроскопия, а наиболее перспективными для мессбауэровских исследований являются редкоземельные металлы (РЗМ), многие из которых имеют мессбауэровские изотопы.

Однако, несмотря на очевидную важность и необходимость таких исследований, в литературе они практически отсутствуют. Это объясняется трудностями экспериментального плана: легирование  $a$ -Si(H), как правило, проводится из газовой фазы, тогда как РЗМ практически не имеют газообразных соединений и это затрудняет приготовление материала, необходимого для проведения исследований.

Исходя из вышеприведенного, мы разработали и реализовали технологию получения  $a$ -Si(H) (специально не легированного и легированного РЗМ) методом высокочастотного распыления монокристаллической мишени кремния и мишени соответствующего металла в газовой смеси водорода, аргона и силана [2]. В настоящей работе представлены наши результаты по исследованию влияния примесей РЗМ на свойства  $a$ -Si(H), полученного такими методами.

## 2. Методика эксперимента

Легирование пленок  $a$ -Si(H) редкоземельными металлами возможно лишь при использовании метода высокочастотного распыления мозаичной мишени

(кремний, РЗМ) в атмосфере аргоно-водородной смеси. Однако пленки, получаемые данным методом, не обладают параметрами, необходимыми для изготовления электронных приборов. В данной работе пленки  $a$ -Si(H), легированные РЗМ, были получены с помощью метода высокочастотного распыления мозаичной мишени в газовой смеси, содержащей аргон, водород и силан. Температура подложки  $T_s$  была равна или 280, или 380°С. Выбранный интервал температур обусловлен тем, что при температуре подложки менее 280°С пленки  $a$ -Si(H) не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пленкам „приборного класса“, а выше 380°С начинается частичная кристаллизация пленок.

В качестве легирующих добавок использовали следующие РЗМ: Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Dy, Yb. Чистота легирующих добавок составляла 99.999%. Концентрацию примеси определяли с учетом коэффициента распыления и площади РЗМ на мозаичной мишени.

Были измерены следующие параметры полученных пленок: температурная зависимость темновой проводимости, фотопроводимость при освещении потоком  $3 \cdot 10^{13}$  фот/(см<sup>2</sup> с), спектральная зависимость фотопроводимости, оптическая ширина запрещенной зоны, термоэдс при различных температурах. Зарядовое состояние примесей определялось с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопах <sup>149</sup>Sm, <sup>151</sup>Eu, <sup>161</sup>Dy. Для оценки концентрации водорода в пленках  $a$ -Si(H) и для идентификации типа связей водорода с кремнием использовался метод инфракрасной спектроскопии.

## 3. Экспериментальные результаты

Во всех исследованных пленках концентрация примеси металла составляла  $(0.10 \pm 0.01)$  ат%. Введение примеси РЗМ не влияло на общую концентрацию водорода, во всех пленках она составляла  $(15 \pm 2)$  ат%,

<sup>¶</sup> E-mail: trapez@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Параметры электропроводности пленок  $a$ -Si(H)

Примесь	$T_s, ^\circ\text{C}$	$E_0, \text{эВ}$	$\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$S(295 \text{ К}), \text{мкВ/К}$	$S(500 \text{ К}), \text{мкВ/К}$	$\sigma_{\text{ph}}(295 \text{ К}), \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1} \text{мкВт}$
***	380	0.58	$5.3 \cdot 10^2$	-1950	-1100	$2 \cdot 10^{-8}$
Nd	380	1.02	$2.5 \cdot 10^6$	+50	-300	$4 \cdot 10^{-10}$
	380	0.7*	—	—	—	—
Sm	380	0.97	$2.8 \cdot 10^6$	0	-500	$4 \cdot 10^{-9}$
Eu	380	0.25	22	-400	-750	$10^{-6}$
Gd	380	0.89	46	0	-480	$5 \cdot 10^{-9}$
Tb	380	0.80	$3.4 \cdot 10^5$	-350	-600	$2 \cdot 10^{-9}$
Dy	380	0.73	$2.4 \cdot 10^4$	-400	-600	$7 \cdot 10^{-7}$
Ho	380	1.01	$10^6$	+50	-300	$7 \cdot 10^{-10}$
	380	0.7*	—	—	—	—
Er	380	0.91	$1.6 \cdot 10^6$	0	-520	$5 \cdot 10^{-9}$
Yb	380	0.70	$6.5 \cdot 10^4$	-375	-580	$2 \cdot 10^{-7}$
***	280	0.70	$2 \cdot 10^{-10**}$	—	—	—
Sm	280	0.69	$1.8 \cdot 10^{-10**}$	—	—	—
Eu	280	0.70	$1.8 \cdot 10^{-10**}$	—	—	—
Dy	280	0.71	$1.9 \cdot 10^{-10**}$	—	—	—
Погрешности:	—	$\pm 0.02$	—	10	10	—

Примечание. \* Область температур ниже 300 К. \*\* Проводимость при 295 К. \*\*\*  $a$ -Si(H).

однако при этом несколько менялось соотношение компонент  $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ , поскольку введение примеси РЗМ ведет к незначительному уменьшению содержания в пленках SiH.

### 3.1. Оптическая ширина запрещенной зоны

Оптическая ширина запрещенной зоны для специально не легированного  $a$ -Si(H) (температуры подложки  $T_s = 380$  и  $280^\circ\text{C}$ ) при 295 К составляла  $E_g = (1.70 \pm 0.02)$  эВ. Легирование пленок  $a$ -Si(H) редкоземельными металлами ( $T_s = 380$  и  $280^\circ\text{C}$ ) не сопровождается изменением  $E_g$ , однако в длинноволновой области для легированных пленок наблюдается дополнительное поглощение. Это явление не является аномальным и, как правило, характерно для легированного  $a$ -Si(H). Считается, что оно связано с появлением в структуре  $a$ -Si(H) дополнительных дефектов.

### 3.2. Температурная зависимость темновой проводимости

Для специально не легированного  $a$ -Si(H) ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) в температурном интервале 250–500 К зависимость  $\ln \sigma = f(1/T)$  линейна (рис. 1) с энергией активации  $E_0 = (0.58 \pm 0.02)$  эВ. Легирование пленок  $a$ -Si(H) редкоземельными металлами (кроме европия) не изменяет линейного характера зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$ , однако энергия активации возрастает, а электропроводность при комнатной температуре уменьшается (рис. 1 и табл. 1). Для примесей Nd и Ho

в области низких температур наблюдается излом на зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  и переход к проводимости с меньшей энергией активации (рис. 1 и табл. 1). В отличие от других РЗМ примесь европия (при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) приводит к резкому возрастанию электропроводности и к уменьшению величины  $E_0$  (рис. 1 и табл. 1).

Проводимость пленок  $a$ -Si(H), полученных при  $T_s = 280^\circ\text{C}$ , оказывается практически нечувствительной к легированию (табл. 1), т.е. все примеси РЗМ оказываются электрически неактивными.

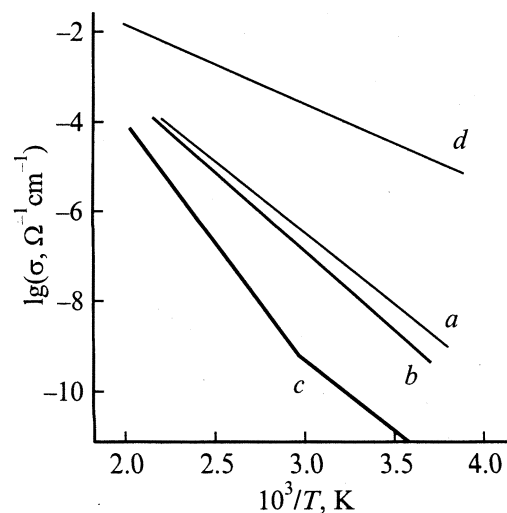
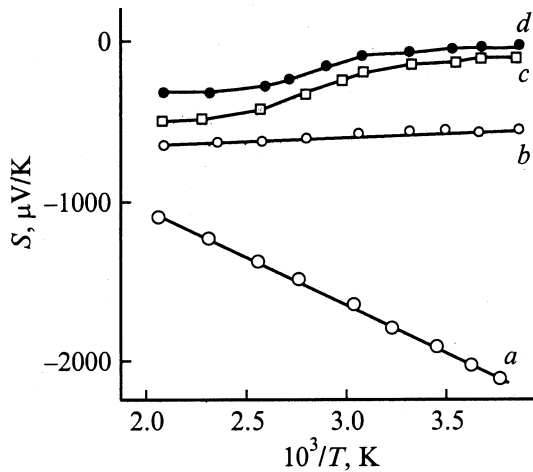


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  пленок:  $a$  —  $a$ -Si(H),  $b$  —  $a$ -Si(H):Dy,  $c$  —  $a$ -Si(H):Ho,  $d$  —  $a$ -Si(H):Eu. Все пленки получены при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента термоэдс *S* пленок: *a* — *a*-Si(H), *b* — *a*-Si(H):Tb, *c* — *a*-Si(H):Er, *d* — *a*-Si(H):Ho. Все пленки получены при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ .

**3.3. Температурная зависимость термоэдс**

Специально не легированный *a*-Si(H) ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) обладает электронной проводимостью — коэффициент термоэдс *S* в области температур 250–506 К отрицателен. Температурная зависимость  $S = f(1/T)$  линейна (рис. 2) с энергией активации  $E_S = (0.58 \pm 0.02)$  эВ. Легирование пленок *a*-Si(H) ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) примесями РЗМ сопровождается падением абсолютной величины *S* (табл. 1), причем по влиянию на термоэдс все РЗМ могут быть разделены на четыре группы.

1. Tb, Dy и Yb не изменяют знака *S* в интервале температур 250–560 К, а с ростом температуры абсолютная величина *S* уменьшается, причем зависимость  $S = f(1/T)$  остается линейной (рис. 2).

2. Sm, Er и Gd настолько понижают абсолютное значение *S*, что мы не смогли определить его знак при комнатной температуре, но при  $T > 350$  К знак *S* становится отрицательным (табл. 1), а зависимость  $S = f(1/T)$  перестает быть линейной (рис. 2).

3. Nd и Ho приводят к положительному знаку *S* при комнатной температуре, но при более высоких температурах происходит инверсия знака *S* (табл. 1), а зависимость  $S = f(1/T)$  нелинейна (рис. 2).

4. Eu понижает абсолютное значение *S*, хотя знак остается отрицательным. С ростом температуры абсолютная величина *S* растет (табл. 1), причем зависимость  $S = f(1/T)$  линейна с энергией активации  $E_S = (0.23 \pm 0.02)$  эВ.

**3.4. Спектральная зависимость фотопроводимости**

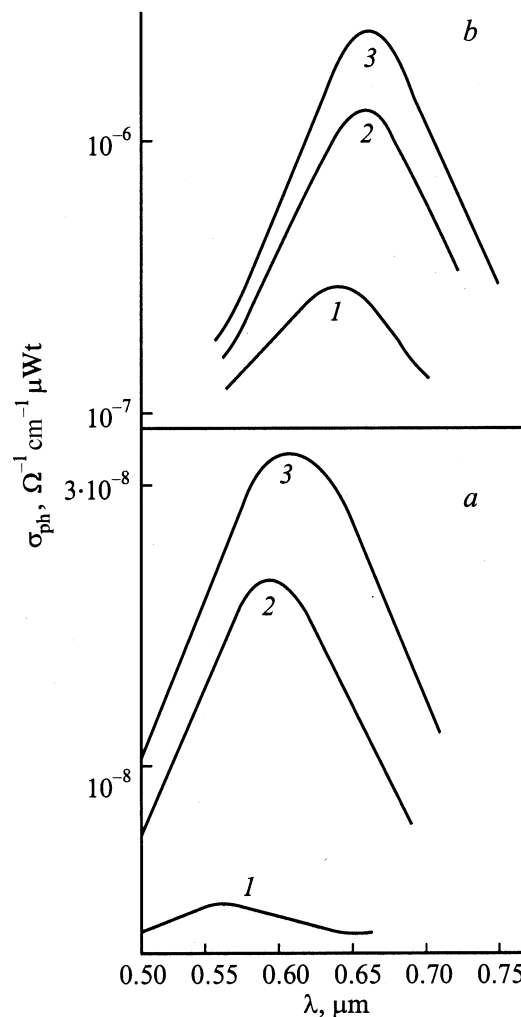
Спектральные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  специально не легированного *a*-Si(H) ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) при 220, 295 и 325 К приведены на рис. 3, *a*. При комнатной температуре максимум фотопроводимости отве-

чает длине волны падающего света  $\lambda_{max} = 0.59$  мкм, и с понижением температуры максимум фотопроводимости смещается в коротковолновую область (при 220 К  $\lambda = 0.56$  мкм).

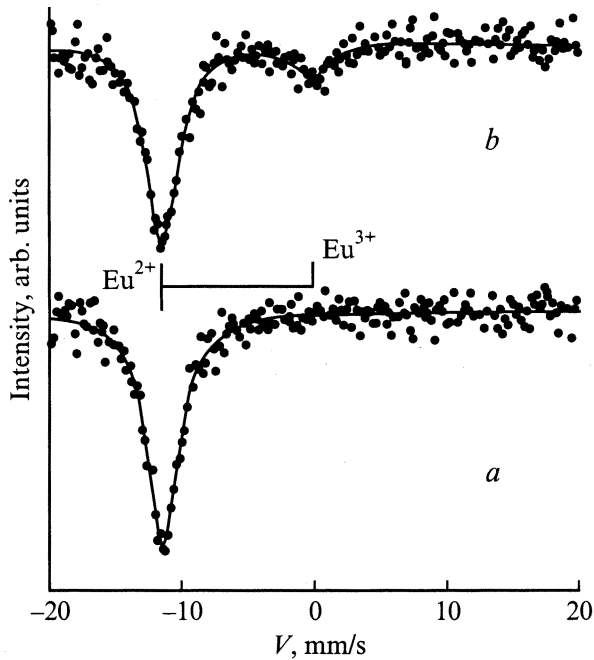
Примесные атомы РЗМ по влиянию на фотопроводимость *a*-Si(H), полученного при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , могут быть разделены на две группы (табл. 1).

1. Примеси Eu, Dy и Yb стимулируют фотопроводимость, причем наибольшее влияние оказывает европий; фотопроводимость таких пленок возрастает более чем на 2 порядка по сравнению с фотопроводимостью пленок *a*-Si(H), как видно из рис. 3. Одновременно с этим сдвигается в длинноволновую область максимум фотопроводимости (рис. 3, *b*). Температурная зависимость  $\sigma_{ph}$  для таких пленок аналогична таковой для пленок *a*-Si(H) (рис. 3).

2. Nd, Sm, Gd, Tb, Ho и Er подавляют фотопроводимость *a*-Si(H) (табл. 1). Наиболее характерно это для примесных атомов Nd и Ho.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  пленок *a*-Si(H) (*a*) и *a*-Si(H):Eu (*b*), измеренные при  $T, \text{K}$ : 1 — 220, 2 — 295, 3 — 325. Все пленки получены при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры  $^{151}\text{Eu}$  при 295 К пленок  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученных при  $T_s$ , °С: *a* — 280, *b* — 380. Показано наложение линий, отвечающих центрам  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.5. Мессбауэровские исследования

Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{161}\text{Dy}$  в пленках  $a\text{-Si(H)}$  снимались при 295 К с источниками  $^{149}\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $^{161}\text{Tb}$ ) соответственно. Образцы готовились с использованием металлических мишеней, обогащенных до 90% соответствующим изотопом.

Мессбауэровский спектр  $^{151}\text{Eu}$  для пленки  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученной при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , представляет собой наложение линий, отвечающих  $\text{Eu}^{2+}$  (более интенсивная линия) и  $\text{Eu}^{3+}$  (менее интенсивная линия) (рис. 4, *b*). Для пленки  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученной при  $T_s = 280^\circ\text{C}$ , спектр отвечает только центрам  $\text{Eu}^{2+}$  (рис. 4, *a*). Мессбауэровские спектры  $^{149}\text{Sm}$  и  $^{161}\text{Dy}$  для пленок  $a\text{-Si(H)}$ , легированных соответствующими примесями при  $T_s = 380$  и  $280^\circ\text{C}$ , отвечают центрам  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ .

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Специально не легированный $a\text{-Si(H)}$

Температурные зависимости электропроводности  $\ln \sigma = f(1/T)$  и термоэдс  $S = f(1/T)$  в температурном интервале 250–500 К линейны, а энергии активации  $E_0$  и  $E_S$  совпадают. Следовательно, в температурном интервале 250–500 К проводимость пленок  $a\text{-Si(H)}$ , полученных методом высокочастотного распыления кремниевой мишени в газовой смеси аргона, водорода

и силана, осуществляется носителями по делокализованным состояниям одной из разрешенных зон. Исходя из отрицательного знака  $S$  следует сделать вывод, что проводимость реализуется электронами, забрасываемыми с уровня Ферми на делокализованные состояния зоны проводимости, причем уровень Ферми при низких температурах лежит на 0.58 эВ ниже порога подвижности зоны проводимости  $E_c$ .

### 4.2. Пленки $a\text{-Si(H)}$ , легированные европием

Эффективное легирование  $a\text{-Si(H)}$  примесными атомами европия достигается лишь при температурах подложки  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , тогда как при  $T_s = 280^\circ\text{C}$  все примесные атомы  $\text{Eu}$  оказываются электрически неактивными.

Для образцов  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученных при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , температурные зависимости электропроводности  $\ln \sigma = f(1/T)$  и термоэдс  $S = f(1/T)$  остаются линейными, а энергии активации  $E_0$  и  $E_S$  совпадают. Следовательно, в температурном интервале 250–500 К проводимость пленок  $a\text{-Si(H):Eu}$  осуществляется электронами по делокализованным состояниям зоны проводимости, однако уровень Ферми при легировании сдвигается к порогу подвижности зоны проводимости. Иными словами, примесные атомы европия образуют в щели подвижности  $a\text{-Si(H)}$  полосу донорного типа, лежащую на 0.25 эВ ниже  $E_c$ .

Очевидно, что состояние  $\text{Eu}^{3+}$  в мессбауэровском спектре образца  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученного при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , отвечает ионизованным центрам европия. Следует подчеркнуть, что состояние  $\text{Eu}^{2+}$  наблюдается и для образца  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученного при  $T_s = 280^\circ\text{C}$ , когда все примесные атомы европия оказываются в электрически неактивном состоянии. Наличие состояния  $\text{Eu}^{2+}$  в образце  $a\text{-Si(H):Eu}$ , полученном при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ , указывает на то, что часть примесных атомов европия и при этой температуре подложки оказывается в электрически неактивном состоянии. Электрически активным центрам европия отвечает линия  $\text{Eu}^{3+}$  в мессбауэровском спектре и, исходя из относительной интенсивности этих линий (рис. 4), можно определить, что доля электрически активных атомов европия не превышает 0.14.

Мессбауэровский спектр  $\text{Eu}^{2+}$  имеет изомерный сдвиг, близкий к изомерному сдвигу спектра соединения  $\text{EuO}$ . По-видимому, в структурной сетке  $a\text{-Si(H)}$  примесные атомы европия образуют электрически неактивные ассоциаты типа  $[\text{Eu}^{2+}\text{-O}^{2-}]$ .

### 4.3. Пленки $a\text{-Si(H)}$ , легированные РЗМ (кроме европия)

Получение пленок  $a\text{-Si(H)}$ , легированных РЗМ при  $T_s = 280^\circ\text{C}$ , не приводит к изменению электропроводности материала: все примесные атомы оказываются в электрически неактивном состоянии. Эффективное легирование достигается только для пленок  $a\text{-Si(H)}$ , полученных при  $T_s = 380^\circ\text{C}$ . Далее мы рассмотрим только результаты, относящиеся к таким пленкам.

Для пленок  $a\text{-Si(H)}$ , легированных РЗМ, характерно наличие линейной зависимости электропроводности  $\ln \sigma = f(1/T)$ , но температурная зависимость коэффициента термоэдс ведет себя аномальным образом. Мы считаем, что полученные результаты можно объяснить, если предположить, что примеси РЗМ образуют в щели подвижности  $a\text{-Si(H)}$  полосу акцепторного типа, лежащую вблизи середины зазора подвижности. Все примеси РЗМ могут быть разделены на три группы.

1. Tb, Dy и Yb образуют полосу, лежащую на 0.05–0.15 эВ выше середины зазора подвижности (определяемого как  $(E_c - E_v)/2$ , где  $E_v$  — порог подвижности валентной зоны), и, таким образом, акцепторная полоса лежит на 0.7–0.8 эВ ниже  $E_v$ . При низких температурах уровень Ферми  $F_0$  локализован в акцепторной полосе и проводимость в интервале температур 250–500 К осуществляется электронами, забрасываемыми с уровня Ферми на делокализованные состояния зоны проводимости (мы учли отрицательный знак  $S$  для этих примесей), причем  $E_0 = E_c - F_0 = (0.7\text{--}0.8)$  эВ. Малое значение  $S$  при  $T < 300$  К объясняется вкладом дырочного тока.

2. Nd и Ho образуют полосу, лежащую на 0.5 эВ ниже середины зазора подвижности: при низких температурах уровень Ферми  $F_0$  локализован в акцепторной полосе, проводимость в области температур 250–500 К осуществляется преимущественно дырками, забрасываемыми с уровня Ферми на делокализованные состояния валентной зоны (мы учли, что для этих примесей при  $T < 300$  К величина  $S$  положительна) и  $E_0 = F_0 - E_v = 0.7$  эВ. С ростом температуры уровень Ферми поднимается к  $E_c$ , и в области температур 330–370 К легированный материал ведет себя как собственный полупроводник, причем одинаковый вклад в проводимость электронов и дырок приводит к аномально малому значению  $S$ . Наконец, при дальнейшем повышении температуры начинает преобладать электронная проводимость с энергией активации  $E_0 = E_c - F_0 = 1.01$  эВ, т.е. реализуется аномальный случай, когда  $E_0 > (E_c - E_v)/2$ . На зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  появляются излом и переход от проводимости с  $E_0 = 0.7$  эВ к проводимости с  $E_0 = 1.01$  эВ.

3. Sm, Gd и Er занимают промежуточное положение между первой и второй группой, т.е. они образуют в зазоре подвижности  $a\text{-Si(H)}$  полосу акцепторного типа, лежащую вблизи середины зазора подвижности. Для них одинаковый вклад электронов и дырок в проводимость наблюдается в области температур 330–350 К.

Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{149}\text{Sm}$  и  $^{161}\text{Dy}$  отвечают зарядовым состояниям  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . Эти спектры относятся к электрически неактивным центрам самария и диспрозия, поскольку тонкая структура спектров не зависит от температуры подложки (напомним, что лишь при  $T_s = 380^\circ\text{C}$  примеси РЗМ влияют на параметры электропроводности  $a\text{-Si(H)}$ ). Близость изомерных сдвигов спектров примесных атомов и соединений  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  указывает на образование в структурной сетке  $a\text{-Si(H)}$  ассоциатов типа  $[\text{Ln}^{3+}\text{-O}^{2-}]$  (Ln — редкоземельный атом). Как и в случае примесных атомов

**Таблица 2.** Последовательность редкоземельных металлов по мере возрастания величины  $E_c - F_0$

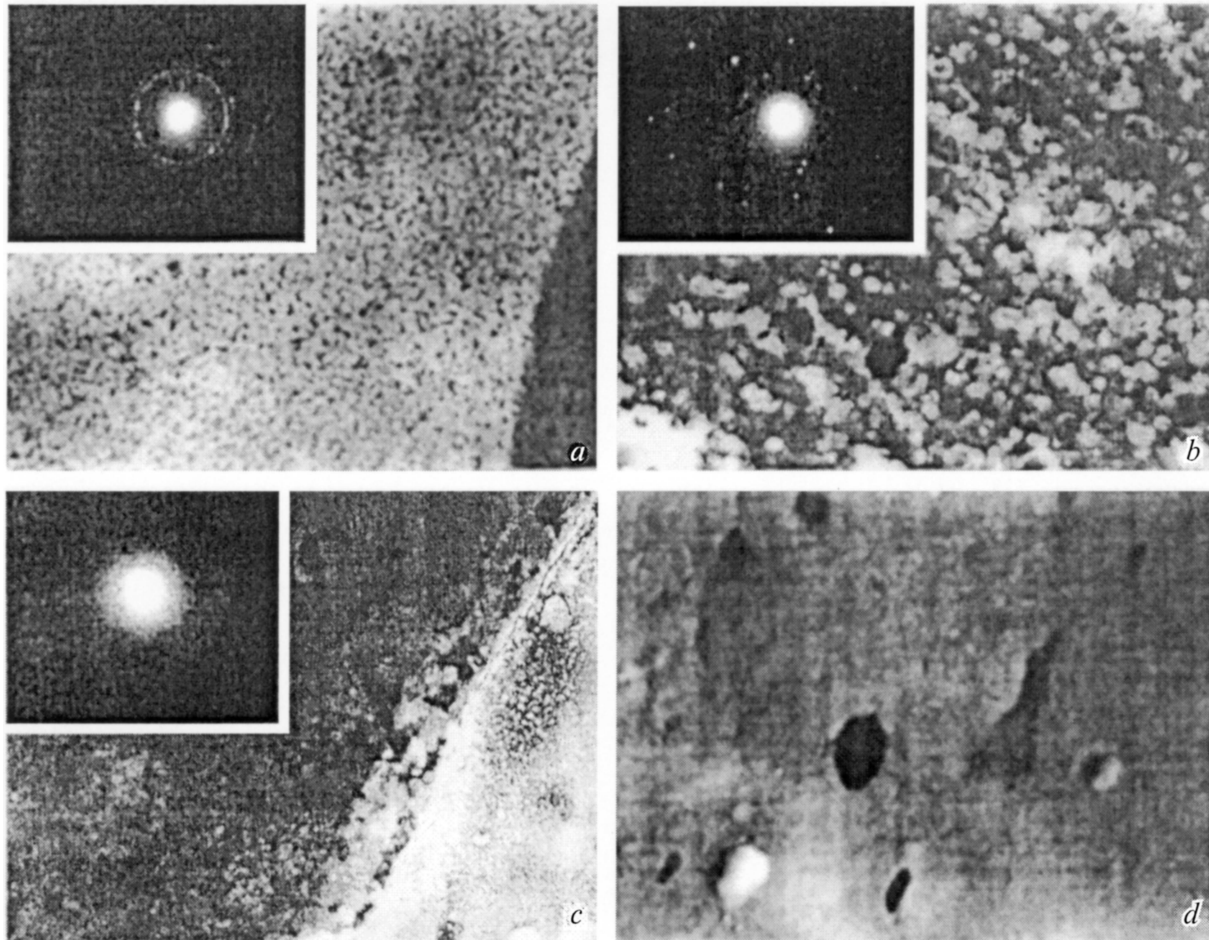
Примесь	$E_c - F_0$ , эВ	$\sigma_{\text{ph}}/\sigma$
Yb	0.70	10
Dy	0.73	35
Tb	0.80	0.1
Gd	0.89	0.25
Er	0.91	0.25
Sm	0.97	0.20
Ho	1.01	0.03
Nd	1.01	0.02

европия, образование таких ассоциатов ответственно за электрическую неактивность большей части примесных атомов.

В табл. 2 приведена последовательность РЗМ по мере возрастания разности  $(E_c - F_0)$ . В этой же таблице приведены данные по фотопроводимости пленок  $a\text{-Si(H)}$ , легированных РЗМ. Видно, что для примесей, образующих относительно мелкие полосы (Yb, Dy), наблюдается возрастание фотопроводимости, причем имеется отчетливая корреляция между глубиной залегания акцепторной полосы и степенью подавления фотопроводимости. Последний факт имеет очевидное объяснение: глубокие уровни являются эффективными центрами рекомбинации и должны подавлять фотопроводимость. Однако отметим, что уровни, образуемые Yb и Dy, не являются мелкими ( $E_c - F_0 \approx 0.7$  эВ), и тем не менее фотопроводимость этими примесями стимулируется. Следовательно, имеется два механизма влияния примесей РЗМ на фотопроводимость  $a\text{-Si(H)}$ : один из них подавляет (мы его уже обсудили), а другой стимулирует фотопроводимость, разрушая центры рекомбинации, существующие в структурной сетке  $a\text{-Si(H)}$ . В специально не легированном  $a\text{-Si(H)}$  основными центрами рекомбинации являются центры [азот–кислород]. По-видимому, РЗМ образуют в структурной сетке  $a\text{-Si(H)}$  ассоциаты типа  $[\text{Ln}^{3+}\text{-O}^{2-}]$  и разрушают тем самым ассоциаты [азот–кислород]. По крайней мере для примесей Eu, Sm и Dy (а именно эти примеси особенно сильно стимулируют фотопроводимость) такие ассоциаты были нами обнаружены методом мессбауэровской спектроскопии.

## 5. Процессы самоорганизации и оптической активации ионов Er в пленках $a\text{-Si(H)}$

Проблема оптической активации ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  в кремниевой матрице (как в кристаллическом  $c\text{-Si}$ , так и аморфном  $a\text{-Si}:(\text{H})\text{:Er}$ ) представляет большой интерес в связи с возможностью разработки на основе этого материала излучателей на длину волны 1.54 мкм, используемых в волоконно-оптической связи, а также в связи с возможностью их интегрирования в кремниевую



**Рис. 5.** Микроструктура пленок  $a\text{-Si(H):Er}$  при концентрации эрбия  $C_{\text{Er}}$ , %:  $a$  — 1.08,  $b$  — 0.79,  $c, d$  — 0.34. На вставках показаны микродифракционные картины.

технологии. Кроме того, исследования РЗМ в полупроводниках мотивируются перспективами создания оптоэлектронных устройств, объединяющих характеристики излучения, свойственные внутрицентровым оптическим переходам в пределах  $4f$ -оболочки РЗМ (как правило, узкие температурно-стабильные линии), с компактностью полупроводниковых приборов.

Ранее авторами данной работы [3] было показано, что оптически активными центрами в пленках  $a\text{-Si(H):Er}$  и  $c\text{-Si:Er}$  являются кластеры  $[\text{Er-O}]$  с локальной симметрией  $\text{Er}^{3+}$ , аналогичной таковой в окиси эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . В то же время имеется некоторое различие в локальной симметрии атомов эрбия в кластерах  $[\text{Er-O}]$  в аморфном и кристаллическом кремнии, что связано с разной структурой матриц. В той же работе было показано, что отжиг пленок  $a\text{-Si(H):Er}$  не приводит к изменениям в локальной структуре ранее сформированных кластеров  $[\text{Er-O}]$ , что возможно лишь при условии образования кластера достаточно большого размера — порядка постоянной решетки  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Исследование формирования оптически активных центров в пленках  $a\text{-Si(H):Er}$ , полученных различными методами, было продолжено в данной работе. Показано,

что только при использовании метода магнетронного распыления мозаичной мишени  $[\text{Si} + \text{Er} + \text{O}]$  наблюдается концентрационная зависимость интенсивности линии фотолюминесценции  $1.54 \mu\text{м}$  от содержания эрбия. В случае использования особо чистого эрбия, подвергнутого многократной очистке с помощью плавки во взвешенном состоянии, такой зависимости не наблюдается. Показано также, что, поскольку реакция образования комплексов  $[\text{Er-O}]$  в газовой фазе маловероятна, преимущество магнетронного метода получения состоит в большой скорости роста пленок с достаточно большой концентрацией комплексов  $[\text{Er-O}]$  в случае использования мишени с примесью кислорода. В случае введения кислорода из газовой фазы не наблюдается подобного эффекта.

Совокупность полученных данных позволяет сделать предположение о влиянии на величину интенсивности линии фотолюминесценции (ФЛ)  $1.54 \mu\text{м}$  не только локального окружения  $\text{Er}^{3+}$ , но и размеров кластеров  $[\text{Er-O}]$ . На основании результатов комплексных исследований измерений интенсивности линии  $1.54 \mu\text{м}$  в зависимости от изменения концентрации эрбия, микродифракционного и микроструктурного анализов нами

показано, что управляющим параметром процесса самоорганизации, определяющим оптическую активацию ионов эрбия в пленках  $\alpha$ -Si(H):Er, является концентрация эрбия в мишени.

На рис. 5 представлены данные микродифракционного и микроструктурного анализа исследуемых пленок. При концентрации 1.08 ат% эрбия видно наличие кристаллической фазы по микродифракционной картине — набор дисперсионных колец. Расшифровка этой картины показала, что межплоскостные расстояния на дифракционной картине соответствуют межплоскостным расстояниям  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . По микроструктурному анализу определен размер кристаллитов — от 5 до 50 нм. Плотность частиц составляет  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Уменьшение концентрации до 0.79 ат% приводит к увеличению размеров кристаллитов от 50 до 250 нм, уменьшению плотности частиц до  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Пленка имеет ячеистую структуру, причем в ячейках кристаллизуется новая фаза, повторяющая форму ячеек. На микродифракционной картине этой пленки также имеются рефлексы от фазы  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Дальнейшее уменьшение концентрации до 0.34 ат% приводит к появлению пористости пленки, причем пористость более крупная, чем в двух предыдущих случаях. На фоне пористости наблюдается слабо выраженное формирование новой фазы (малоконтрастные кристаллиты с размерами, близкими к 50–250 нм). В микродифракционную картину кристаллиты не вносят своего вклада, в ней наблюдается лишь два диффузионных кольца от аморфной фазы.

На рис. 6 представлены спектры фотолюминесценции вблизи 1.54 мкм. Видно, что изменение размеров кристаллитов и структуры пленок хорошо коррелирует с изменениями спектров — уменьшение размеров микрокристаллов, как и в случае  $c$ -Si  $n^+$ - $p$ -переходов, приводит не только к увеличению интенсивности ФЛ, но и к сдвигу максимума ФЛ в коротковолновую область. Кроме того, на спектре ФЛ пленки при концентрации эрбия 1.08 ат% отчетливо видны еще два пика с меньшей интенсивностью ФЛ. Положения их максимумов сдвинуты в длинноволновую область, что, вероятно, может быть связано с наличием других кристаллитов.

Согласно [4], наличие микрокристаллитов является необходимым условием передачи энергии возбуждения ионам эрбия. Энергия возбуждения передается из экситонов в нанокристаллитах иону эрбия, причем имеет место излучательная рекомбинация, в результате которой происходит внутрицентровый переход на незаполненной  $4f$ -Er-оболочке и наблюдается пик 1.54 мкм.

Рассмотрим механизм образования микрокристаллитов в случае магнетронного распыления мозаичной мишени ( $\text{Si} + \text{Er} + \text{O}$ ). Комплексы Er-O, попадающие на подложку из мишени, имеют малую подвижность по поверхности в силу относительно малой ( $T = 300^\circ\text{C}$ ) температуры подложки, большого размера комплекса и, вероятно, наличия оборванных связей. Все остальные реакции на подложке, включая образование силицида эрбия, уход кислорода в газовую фазу вследствие

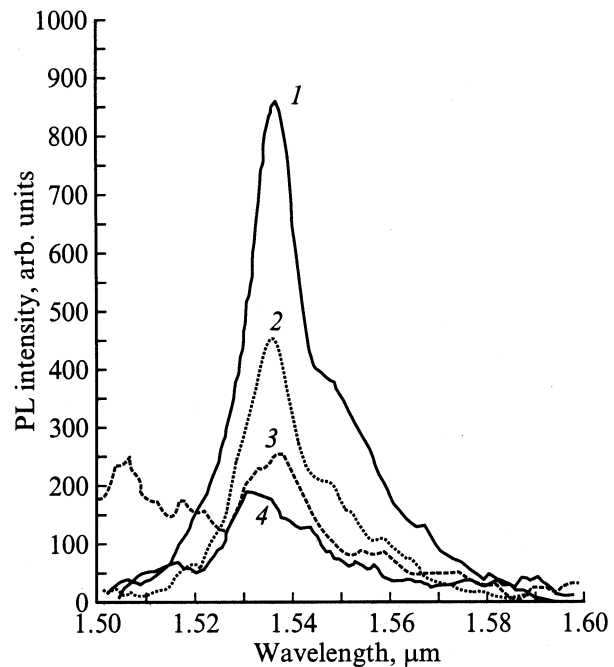


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции  $\alpha$ -Si(H):Er ( $T = 300 \text{ K}$ ) для различных концентраций эрбия  $C_{\text{Er}}$ , %: 1 — 1.08, 2 — 0.79, 3 — 0.34, 4 — 1.42.

наличия большой концентрации атомарного водорода, будут проходить в соответствии с термодинамическими параметрами данного неравновесного процесса. Процесс магнетронного осаждения является термодинамически неравновесным процессом с возможностью проявления различной степени неустойчивости. Известно, что процесс самоорганизации при росте многокомпонентных соединений проявляется через комплекс взаимодействий между напряжениями решетки, величинами поверхностной энергии и подвижностью дисперсионных частиц по поверхности подложки.

В случае магнетронного осаждения — с большой скоростью роста пленок — появление напряжений решетки является достаточно вероятным. Также достаточно вероятно и появление второй составляющей — малой миграционной подвижности комплексов [Er-O] по поверхности подложки. Величины поверхностной энергии, определяющие прежде всего критический размер зародыша дисперсионной частицы, для комплексов [Si-O], [Er-O] значительно больше, чем для [Er-Si], [Si-Si], [Si-H]. Следовательно, критические размеры зародышей с большей величиной поверхностной энергии будут больше, чем у комплексов с меньшей величиной. Поэтому критические зародыши с малыми величинами критического радиуса будут исчезать, а с большими — расти, что предполагает рост пленок по механизму Странского-Крастанова. Таким образом, при оптимальной концентрации комплексов [Er-O] на мишени будут наблюдаться минимальные размеры и количество кристаллов силицида эрбия (оптически неактивных). Однако, по всей вероятности, именно они и являются „спусковым крючком“ всего

процесса передачи энергии возбуждения в силу особых свойств, присущих нанокристаллитам. Роль комплексов [Si–O] сводится лишь к конкурирующему механизму формирования комплексов [Er–O].

Отметим, что дальнейшее увеличение концентрации комплексов [Er–O] не приводит к увеличению интенсивности полосы ФЛ при 1.54 мкм. Более того, наблюдается спад ее при дальнейшем увеличении концентрации  $C_{Er}$  вследствие появления значительного количества силицида эрбия. Поэтому при разработке инъекционных методов накачки в структурах с  $a\text{-Si(H):Er}$  придется решать весьма непростую технологическую проблему оптимизации технологического процесса и концентрации всех компонентов.

## 6. Заключение

Проведено исследование электрических и фотоэлектрических свойств пленок  $a\text{-Si(H)}$ , легированных редкоземельными металлами. Пленки получали путем высокочастотного распыления мозаичных мишеней в газовой смеси аргона, водорода и силана. Наилучшие фотоэлектрические параметры (минимальная темновая подвижность, максимальная фотопроводимость) реализованы при температуре подложки  $T_s = 380^\circ\text{C}$ . При этой же температуре достигается и эффективное легирование пленок, тогда как при  $T_s = 280^\circ\text{C}$  примесные атомы оказываются в электрически неактивном состоянии. Таким состояниям отвечают ассоциаты типа [примесь–дефект структуры], причем с повышением температуры подложки происходит разрушение указанных ассоциатов и возрастает доля электрически активных атомов.

Примесные атомы Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Yb образуют в щели подвижности  $a\text{-Si(H)}$  полосу акцепторного типа, лежащую вблизи середины щели подвижности, и уровень Ферми оказывается локализованным в этой полосе. В зависимости от глубины залегания акцепторной полосы легированный материал при  $T < 300\text{ K}$  может быть дырочным (примеси Nd, Ho), собственным (Sm, Er, Ho) или электронным (Tb, Dy, Yb). В области высоких температур ( $T > 400\text{ K}$ ) проводимость осуществляется электронами по делокализованным состояниям зоны проводимости. Примесные атомы европия образуют в щели подвижности  $a\text{-Si(H)}$  полосу донорного типа, лежащую на 0.25 эВ ниже порога подвижности зоны проводимости, так что проводимость такого материала осуществляется электронами по делокализованным состояниям зоны проводимости. Такое отличие европия от всех РЗМ объясняется особой устойчивостью полузаполненной  $4f$ -оболочки, характерной для атомов Eu.

Примесные атомы Eu, Dy и Yb стимулируют фотопроводимость  $a\text{-Si(H)}$ , что объясняется образованием в процессе легирования ассоциатов типа  $[\text{Eu}^{2+}\text{-O}^{2-}]$  и одновременным разрушением центров рекомбинации типа [азот–кислород]. Примеси остальных РЗМ подавляют фотопроводимость, поскольку основными центрами

рекомбинации в таких материалах оказываются глубокие акцепторные уровни, образованные РЗМ в щели подвижности. Наблюдается корреляция между степенью подавления фотопроводимости и глубиной залегания акцепторной полосы соответствующей примеси.

В результате комплексных физических исследований продемонстрировано существование процессов самоорганизации в пленках  $a\text{-Si(H):Er}$ , а именно — появление упорядоченной структуры кристаллитов [Er–O] в неупорядоченной структурной сетке  $a\text{-Si(H):Er}$ . Основным параметром процесса самоорганизации является управляющий параметр, каковым в пленках  $a\text{-Si(H):Er}$  является концентрация комплексов [Er–O]. Уменьшение размеров кристаллитов и увеличение плотности частиц приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции на длине волны 1.54 мкм, т.е. к увеличению оптической активации ионов Er в пленках  $a\text{-Si(H):Er}$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 01-02-17825.

## Список литературы

- [1] Дж. Джоунопулос, Дж. Люковски. *Физика гирогенизированного кремния* (М., Мир, 1988).
- [2] М.М. Мездрогина, Ф.С. Насрединов, У.С. Турсунов, Р.А. Хайдаров, П.П. Серегин, А.Ф. Бардамид. Неорг. матер., **27**, 1123 (1991).
- [3] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, М.М. Мездрогина. ФТП, **32**, 708 (1998).
- [4] G. Franzo, V. Vinciduetto, F. Priolo. Appl. Phys. A, **69**, 3 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

## The nature of rare-earth metal impurity and self-organization processes in $a\text{-Si(H):Er}$ films

M.M. Mezdrogina, I.N. Trapeznikova, E.I. Terukov, F.S. Nasredinov\*, N.P. Seregin\*, P.P. Seregin\*

loffe Physicotechnical Institute  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\*St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Self-organization processes existence in  $a\text{-Si(H):Er}$  films has been demonstrated, i.e. the appearance of [Er–O] crystallites ordered structure in a disordered amorphous  $a\text{-Si(H):Er}$  network. It was shown that the main self-organization parameter is so-called operation parameter or, in the case of  $a\text{-Si(H):Er}$ , the [Er–O] complex concentration. The diminution of crystallite sizes and the increase in crystallite density give rise of the 1.54 μm photoluminescence intensity and so to the increase in Er ion activation process in such films.