

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 1.54 мкм В ЛЕГИРОВАННОМ ЭРБИЕМ АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

© *Е.И.Теруков, В.Х.Кудоярова, М.М.Мездрогина,
В.Г.Голубев, А.Sturm,* W.Fuhs**

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

* Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany
(Получена 2 июня 1995 г. Принята к печати 8 июня 1995 г.)

Проведено исследование температурной зависимости фотолюминесценции в образцах α -Si:H(Er), в которые были введены Er и кислород в процессе роста. В отличие от монокристаллического Si(Er), где интенсивность фотолюминесценции Er на длине волны 1.54 мкм при увеличении температуры от 4.2 К до комнатной значительно уменьшается, в α -Si:H(Er) интенсивность фотолюминесценции, связанной с Er, на данной длине волны практически не зависит от температуры. Различный ход температурных зависимостей собственной фотолюминесценции α -Si:H(Er) и фотолюминесценции на длине 1.54 мкм свидетельствует о наличии двух независимых друг от друга излучательных каналов. Отжиг в вакууме при $T = 800^\circ\text{C}$ приводит к увеличению фотолюминесценции на длине 1.54 мкм при $T = 300\text{ K}$ в 2.5 раза.

Введение

Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) [1] и электролюминесценции [2] на длине волны 1.54 мкм в кристаллическом кремнии (c-Si), имплантированном Er (c-Si(Er)), открывает перспективу для создания источников излучения и других элементов для оптоэлектронных приборов полностью на базе кремниевой технологии. Этот тип фотолюминесценции (в дальнейшем — ФЛ Er) обусловлен внутривалентными переходами между состояниями $^4I_{13/2}$ и $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} (с конфигурацией $4f^{11}$). Длина волны излучения 1.54 мкм практически не зависит от матрицы, в которую внедряется Er, условий возбуждения и температуры [3]. При этом важно, что данной длине волны соответствует минимум потерь стандартных кремниевых волноводов.

Принципиальными проблемами, сдерживающими техническое применение c-Si(Er), является низкая эффективность и значительное уменьшение интенсивности люминесценции (приблизительно на 3 порядка)

при увеличении температуры от 4.2 до 300 К. Частично эти проблемы удается решить за счет одновременной имплантации ионов Ег и кислорода [4–6], а также других примесей (С, N) [7].

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$) являются одним из интересных объектов как для практического применения в рамках кремниевой технологии, так и для исследования ФЛ Ег. Во-первых, считается, что одним из путей увеличения интенсивности ФЛ Ег при комнатной температуре является использование более широкозонных, чем $c\text{-Si}$, полупроводников [8] (оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} $c\text{-Si}$ равна 1.12 эВ). В зависимости от содержания водорода C_H величина E_g^{opt} для $a\text{-Si:H}$ может изменяться от 1.5 до 1.9 эВ [9]. Во-вторых, технология получения $a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$ позволяет вводить Ег и кислород в процессе роста пленки и тем самым исключает использование имплантации и последующих отжигов, необходимых для уменьшения концентрации дефектов, образующихся при имплантации. В-третьих, $a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$ можно рассматривать как модельный объект для исследования ФЛ Ег. В частности, проводя термические отжиги, например, в вакууме, можно плавно перейти от аморфной структуры к микрокристаллической и проследить влияние уменьшения энергии E_g^{opt} , а также плотности состояний в запрещенной зоне N_d на интенсивность ФЛ Ег.

О наблюдении ФЛ Ег в $a\text{-Si:H}$ сообщалось в работах [10,11]. В [10] пленки $a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$ были получены методом поочередного девятиэтапного высокочастотного распыления мишеней из Ег и Si. Интенсивность ФЛ Ег уменьшалась приблизительно в 5 раз при увеличении температуры от 77 К до комнатной. Исследование ФЛ в образцах $a\text{-Si:H}$, в которые Ег был введен имплантацией, проведено в работе [11]. После имплантации образцы $a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$ отжигались при 850°C в атмосфере кислорода в течение 15 сек. Сообщается, что в результате интенсивность ФЛ Ег уменьшается в 40 раз при увеличении температуры от 77 до 300 К.

В данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости ФЛ Ег ($T = 35\text{--}300$ К) в пленках $a\text{-Si:H}$, легированных Ег в процессе роста. Приводятся результаты влияния отжига в вакууме в диапазоне 400–800°C на интенсивность ФЛ Ег при $T = 300$ К.

2. Методика эксперимента

Введение ионов Ег в матрицу $a\text{-Si:H}$ осуществлялось в процессе роста пленки путем высокочастотного распыления мозаичной мишени, состоящей из $c\text{-Si}$ и Ег в атмосфере газовой смеси моносилана с аргонном. Температура подложки и удельная высокочастотная мощность соответственно составляли 380°C и 1.6–1.8 Вт/см². В качестве подложек использовались кварц и $c\text{-Si}$. Исходный Ег (чистота 99.9%) подвергался очистке путем многократной плавки в электромагнитном поле во взвешенном состоянии, сначала в атмосфере гелия, а затем в вакууме. Концентрация Ег определялась методом резерфордовского обратного рассеяния при облучении пленок $a\text{-Si:H}\langle\text{Eg}\rangle$ ускоренными ионами N^{3+} с энергией $E_0 = 12$ МэВ. Угол обратного рассеяния был равен 173°. Концентрация Ег составляла $1.6 \cdot 10^{14}$ ион/см². Содержание кислоро-

| № образца | E_{Er} , ион/см ² | E_g^{opt} , эВ | C_H , ат% | E_U , мэВ | σ_{ph}/σ_d | E_a , эВ | N_d , см ⁻³ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------|----------------|----------------|------------------------|---------------|-----------------------------|
| 1 | 0 | 1.73 | 13 | 45 | $1.3 \cdot 10^4$ | 0.73 | $2.6 \cdot 10^{16}$ (CPM) |
| 2 | $1.6 \cdot 10^{14}$ | 1.68 | 9 | — | $\sim 10^2$ | 0.64 | $4 \cdot 10^{16}$ (CPM) |
| 3 | $1 \cdot 10^{15}$ | 1.70 | 11 | 110 | $1.6 \cdot 10^2$ | 0.40 | $3.5 \cdot 10^{17}$ (PDS) |
| 4 | $1 \cdot 10^{15}$ | 1.2 | — | 240 | — | — | $\sim 10^{18}$ (PDS) |

да в пленках $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ определялось методом оже-спектроскопии и равнялось $3.8 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Концентрация водорода C_H оценивалась по инфракрасным спектрам пленок (полоса поглощения 630 см⁻¹).

Были проведены также измерения электрофизических параметров, характеризующих оптические и электрические свойства исходных пленок $a\text{-Si:H}$ (без Er), а также пленок $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ до и после отжига. Отжиг проводился в вакууме (давление $P < 10^{-4}$ Па) в диапазоне температур 400–800°C. Величина E_g^{opt} определялась как энергия, соответствующая коэффициенту поглощения $\alpha = 10^3$ см⁻¹, энергия Урбаха E_U оценивалась в области экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения от энергии $\alpha(h\nu) = \exp(h\nu/E_U)$. Плотность состояний в запрещенной зоне определялась методом постоянного фототока (CPM) и спектроскопией фототермического отклонения (PDS) [12]. Энергия активации ΔE_a находилась из температурной зависимости темновой электропроводности σ_d .

Вышеперечисленные электрофизические параметры пленок: исходной $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$ как неотожженной, так и отожженной при $T = 800^\circ\text{C}$ приведены в таблице. Как видно из таблицы, исходный нелегированный эрбием образец $a\text{-Si:H}$ обладает электрофизическими параметрами «приборного» качества.

Возбуждение ФЛ осуществлялось Kr^+ -лазером с энергией $E_{ex} = 1.92$ эВ. Германиевый датчик, охлаждаемый до 77 К, использовался в качестве фотоприемника для регистрации спектров ФЛ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ $a\text{-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$, наблюдаемые в диапазоне температур 35–270 К. Наряду с пиком ФЛ при $E = 1.25\text{--}1.3$ эВ, характерным для нелегированных пленок $a\text{-Si:H}$ (далее этот пик будем называть «собственным»), регистрируется отчетливый пик ФЛ с энергией 0.807 эВ, который связан с внутрицентровым переходом ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в оболочке $4f^{11}$ иона Er^{3+} .

При увеличении температуры интенсивность пика собственной ФЛ уменьшается и на ее фоне отчетливо проявляется пик 0.807 эВ. Полуширина пика ФЛ Er (0.01 эВ) и длина волны излучения (1.536 мкм) практически не зависят от температуры (рис. 2). Уменьшение интенсивности собственной ФЛ при увеличении температуры может быть связано с термической активацией дырок из «хвоста» валентной зоны в отрицательно заряженные оборванные связи и их последующей безызлучательной рекомбинацией [13].

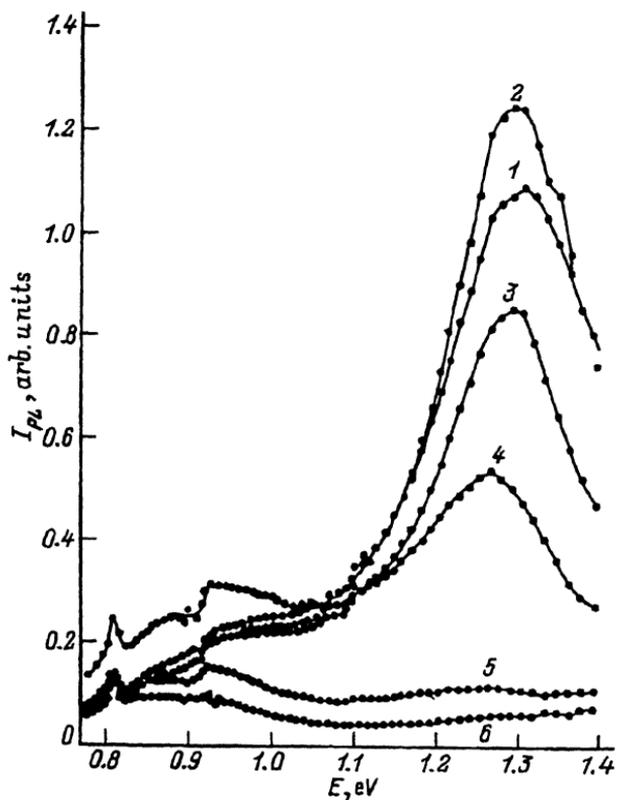


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленки $a\text{-Si:H(Er)}$ (образец 2) при различных температурах T , К: 1 — 35, 2 — 60, 3 — 90, 4 — 150, 5 — 210, 6 — 270.

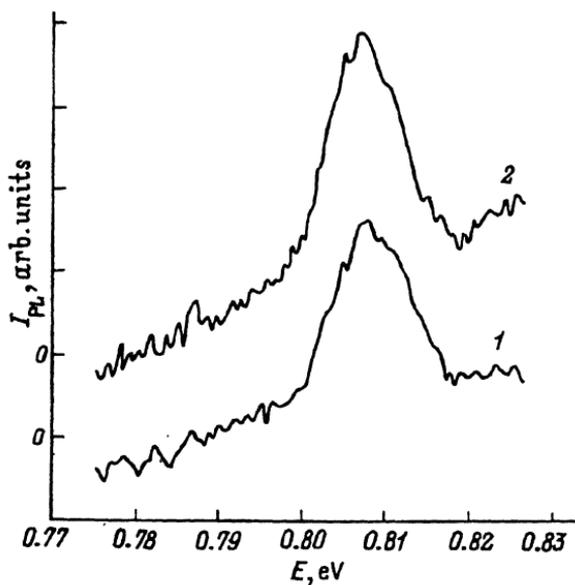


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленки $a\text{-Si:H(Er)}$ (образец 2) при $T = 300$ (1) и 35 К (2).

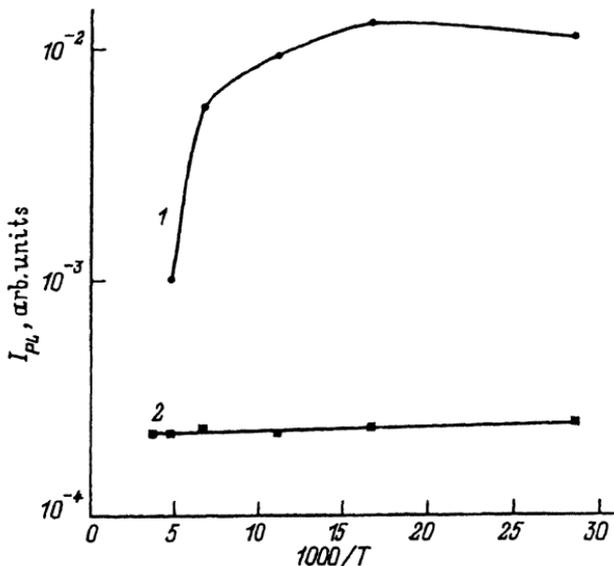


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности ФЛ собственного пика в α -Si:H(Er) (1) и пика, связанного с ФЛ Er (2), для образца 2.

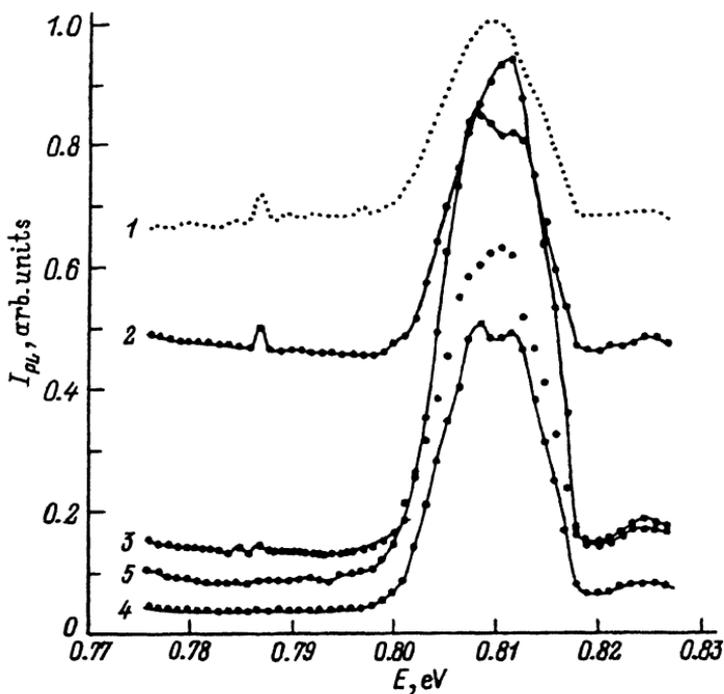


Рис. 4. Спектры ФЛ в области 1.54 мкм (при 300 К) в пленке α -Si:H(Er) (образец 3) после отжига в вакууме в течение 1 ч при различных температурах отжига T_0 , °C:

1 — исходный (неотожженный), 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 800.

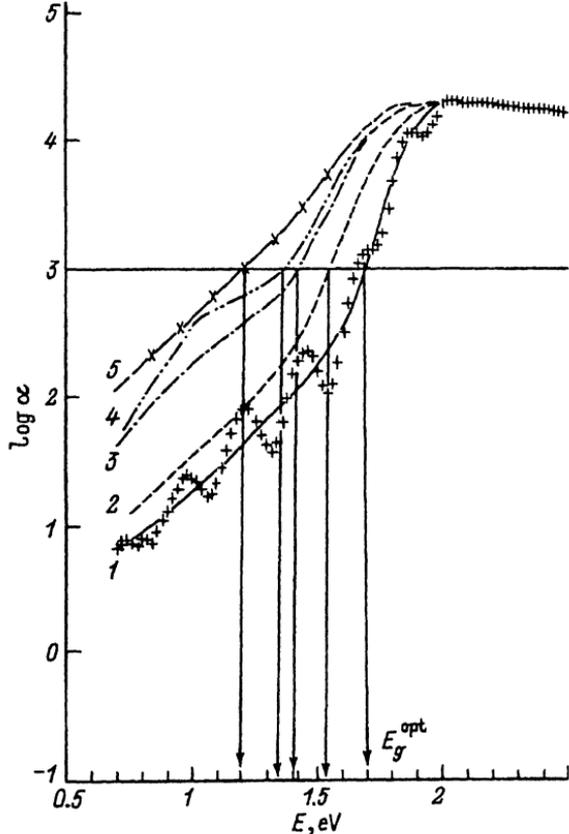


Рис. 5. Изменение спектральной зависимости коэффициента поглощения образца 3 $a\text{-Si:H(Er)}$ в результате термического отжига в вакууме при T_0 , $^{\circ}\text{C}$: 1 — исходный (неотожженный), 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 800.

Температурные зависимости интенсивности собственной ФЛ $a\text{-Si:H}$ и ФЛ E_g демонстрируются на рис. 3. Отметим, что в отличие от собственной ФЛ, интенсивность которой падает с ростом температуры, интенсивность ФЛ E_g вплоть до 300 К практически не изменяется. Кроме того, из различных температурных зависимостей собственной ФЛ и ФЛ E_g можно сделать вывод о независимости двух излучательных каналов друг от друга.

С целью выяснения влияния термического отжига на интенсивность ФЛ E_g (при $T = 300$ К) были проведены измерения ФЛ в образцах $a\text{-Si:H(Er)}$, отожженных в вакууме (давление $P < 10^{-4}$ Па) в диапазоне температур 400–800 $^{\circ}\text{C}$. На рис. 4 представлены спектры ФЛ E_g (при $T = 300$ К) образца, подвергнутого отжигу (образец 3, см. таблицу). В образцах, отожженных при температуре $T_0 = 800$ $^{\circ}\text{C}$, наблюдается увеличение интенсивности ФЛ E_g в 2.5 раза. Исследование влияния отжига на электрофизические свойства $a\text{-Si:H(Er)}$ (рис. 5) показали, что отжиг образцов 3 и 4 (см. таблицу) приводит к их изменениям — уменьшению E_g^{opt} от 1.7 до 1.2 эВ, увеличению энергии Урбаха от 110 до 240 мэВ и увеличению плотности состояний в щели подвижности, о чем свидетельствует увеличение коэффициента поглощения в «дефект-

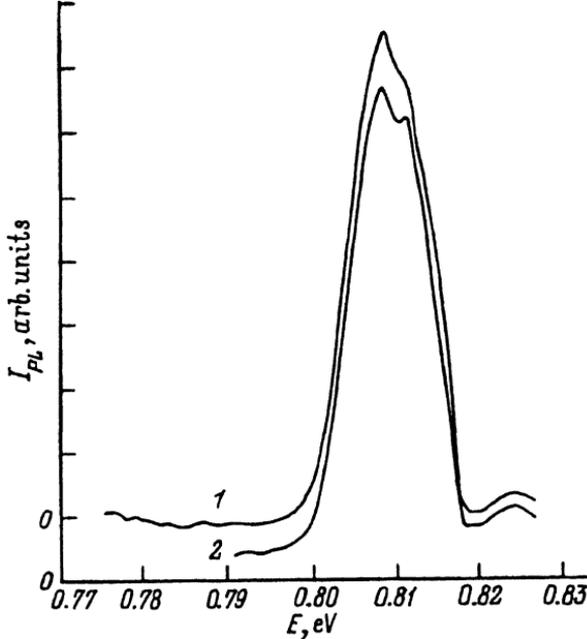


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции пленки $a\text{-Si:H(Er)}$, отожженной в вакууме в течение 1 ч при 800°C (образец 4), снятые при T , К: 1 — 35, 2 — 300.

ной» области ($h\nu = 1.2$ эВ). Причем, если в диапазоне температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ эти изменения могут быть обусловлены эффузией водорода (выходом его из пленки $a\text{-Si:H}$ и образованием оборванной связи кремния), то в диапазоне $T_0 = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ возможно зарождение и рост объемной доли микрокристаллической фазы [14].

По-видимому, увеличение интенсивности ФЛ Er при переходе в микрокристаллическое состояние ($T_0 > 600^\circ\text{C}$) может быть связано как с увеличением концентрации оптически активных центров (вследствие, в частности, диффузии кислорода), так и с увеличением времени жизни оптически активированных ионов Er. Следует отметить, что интенсивность ФЛ Er в образце, отожженном при 800°C , так же как и в неотожженном образце $a\text{-Si:H(Er)}$, не зависит от температуры (рис. 6).

Заключение

Проведено исследование температурной зависимости фотолюминесценции в образцах $a\text{-Si:H(Er)}$, в которые Er, а также кислород были введены в процессе роста. В отличие от монокристаллического Si(Er) , где интенсивность фотолюминесценции в области 1.54 мкм (ФЛ Er) при увеличении температуры от 4.2 К до комнатной значительно уменьшается, интенсивность ФЛ Er в $a\text{-Si:H(Er)}$ практически не зависит от температуры. Различный ход температурных зависимостей собственной фотолюминесценции $a\text{-Si:H(Er)}$ и ФЛ Er свидетельствует о наличии двух независимых друг от друга излучательных каналов. Отжиг в вакууме при $T_0 = 800^\circ\text{C}$ приводит к увеличению ФЛ Er при $T = 300$ К в 2.5 раза.

Авторы благодарят С.Вила за измерения спектральной зависимости коэффициента поглощения методом постоянного фототока и спектроскопии фотометрического отклонения, а также Г.Мела за полезное обсуждение вопросов, связанных с данной проблемой.

Работа выполнена при поддержке INTAS, грант 93-1916.

Список литературы

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett. **43**, 943 (1983).
- [2] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, J. Schneider. App. Phys. Lett. **46**, 381 (1985).
- [3] H. Ennen, J. Shneider. *Proc. 13th Int. Conf. on Defects in Semicond.* (Metallurgical Society of AIME, N.Y., 1985) p. 115.
- [4] G. Frazo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. Appl. Phys. Lett., **64**, 2235 (1994).
- [5] P.N. Favennec, H.L. Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi, M. Gauneau. Japan. J. Appl. Phys., **29**, L524 (1990).
- [6] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. Phys. Rev. B, **49**, 16313 (1994).
- [7] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. J. Appl. Phys., **70**, 2672 (1991).
- [8] P.N. Favennec, H.L. Haridon, M. Salvi, P. Moutonnet, Y.L.E Guillou. Electron. Lett., **25**, 718 (1989).
- [9] G.D. Cody, B. Abeles, C.R. Wronski, B. Stephens, B. Brooks. Solar. Cells, **2**, 227 (1980).
- [10] T. Oestereich, C. Swiatkowski, I. Broser. Appl. Phys. Lett., **56**, 446 (1990).
- [11] K. Kechouane, N. Beldi, N. Mohammed-Brahim, H.L. Haridon, M. Salvi, M. Gauneau. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **301**, 133, (1993).
- [12] K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell. Phil. Mag. B, **63**, 123 (1991).
- [13] A.R. Street. Adv. Phys., **30**, 593 (1981).
- [14] W. Bayer. *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler, H. Fritzsche (Plenum Press, N.Y., 1985) p. 129.

Редактор Т.А. Полянская

Photoluminescence at wavelength 1.54 μm in an erbium-doped amorphous hydrogenated silicon

E.I. Terukov, V.Kh. Kudoyarova, M.M. Mezdrogina, V.G. Golubev, A. Sturm, W. Fuhs**

Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
* Fachbereich Physik, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany

The temperature dependence of photoluminescence has been studied on *a*-Si:H(Er) samples with Er and oxygen introduced during growth. In contrast to single-crystal Si(Er) where the intensity of Er photoluminescence markedly decreases when temperature is elevated from 4.2 K to room temperature, the Er photoluminescence in *a*-Si:H(Er) is practically temperature independent. The different temperature dependences of the intrinsic photoluminescence in *a*-Si:H(Er) and Er photoluminescence indicate the existence of two independent radiative recombination channels. Annealing at $T = 800^\circ\text{C}$ in vacuum increases the Er photoluminescence intensity ($T = 300\text{ K}$) by a factor 2.5.