

Влияние термического отжига на интенсивность полосы фотолюминесценции 1.54 мкм в легированном эрбием гидрогенизированном аморфном кремнии

© А.А. Андреев, В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов

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

(Получена 28 апреля 1998 г. Принята к печати 28 апреля 1998 г.)

Легированные эрбием пленки $a\text{-Si:H}$ получены магнетронным распылением мишени Si-Er при температуре осаждения 200°C . Затем проведен кумулятивный термический отжиг. После отжига при 300°C в течение 15 мин в атмосфере азота обнаружено резкое возрастание (в ~ 50 раз) интенсивности фотолюминесценции на длине волны 1.54 мкм. При температуре отжига $\geq 500^\circ\text{C}$ сигнал фотолюминесценции спадал практически до нуля. Влияние процессов термического отжига обсуждается в рамках модели частичной перестройки структурной сетки аморфных пленок $a\text{-Si(Er):H}$.

Введение

В последнее десятилетие в связи с развитием техники волоконно-оптической связи наблюдается устойчивый интерес к полупроводниковым материалам, легированным атомами редкоземельных металлов (РЗМ) [1]. Интерес обусловлен тем обстоятельством, что ионы РЗМ ведут себя в полупроводниках как эффективные внутрицентровые узкополосные излучатели инфракрасного диапазона. В частности, для трехвалентного иона эрбия (Er^{3+}) излучательный оптический переход $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}(4f^{11})$ происходит на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимуму затухания и дисперсии в кварцевых световодах [2]. Главное достоинство легированных эрбием материалов состоит в том, что длина волны излучения слабо зависит от матрицы, в которую вводится эрбий, условий возбуждения и температуры. Сочетание этих важных для световой техники свойств с возможностью электронной накачки ионов РЗМ в полупроводниковых структурах открывает путь к созданию усилителей и генераторов высокомонокроматичного температурно-стабильного излучения.

Большое внимание в последние годы уделяется получению легированного эрбием монокристаллического кремния [3]. Кремний является основным материалом в полупроводниковой электронике, однако он не применяется в качестве оптоэлектронного материала в связи с непрямозонной энергетической структурой, препятствующей получению эффективной межзонной излучательной рекомбинации. Возможность получения светоизлучающих структур на основе кремния, легированного эрбием, открывает перспективу реализации оптоэлектронных интегральных схем полностью на базе кремниевой технологии. Вместе с тем на пути к созданию кремниевых оптоэлектронных приборов встает ряд проблем, главными из которых являются низкий предел достижимой концентрации оптически активных ионов эрбия и сильное температурное гашение интенсивности излучения на длине волны 1.54 мкм.

Сформулированные выше проблемы могут быть решены за счет использования легированного эрбием гидрогенизированного аморфного кремния $a\text{-Si(Er):H}$. Во-первых, электронные свойства такого материала удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полупроводниковым приборам. Во-вторых, технология нанесения тонких пленок $a\text{-Si:H}$ хорошо отработана и совместима с кремниевой интегральной технологией. В-третьих, $a\text{-Si(Er):H}$ проявляет повышенную интенсивность и слабое температурное гашение фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны 1.54 мкм по сравнению с кристаллическим кремнием [4,5]. Тем не менее многие проблемы оптимизации процесса получения эффективно излучающего $a\text{-Si(Er):H}$ пока не полностью решены. Одной из них является влияние термического отжига (ТО) пленок $a\text{-Si(Er):H}$, проводимого с целью улучшения эмиссионных свойств ионов Er^{3+} .

Цель настоящей работы — исследование влияния ТО на интенсивность ФЛ на длине волны 1.54 мкм и протекающих при этом физико-химических процессов. Основные усилия были направлены на получение пленок, у которых осаждение и последующий отжиг, стимулирующий максимальное возрастание интенсивности ФЛ, происходят при $T \leq 300^\circ\text{C}$. Это имеет принципиальное значение с точки зрения совместимости с интегральной кремниевой технологией.

Методика эксперимента

Пленки $a\text{-Si(Er):H}$ осаждались методом сораспыления мишеней Si и Er при одновременном разложении реактивного газа в плазме магнетронного разряда на постоянном токе. Реализована магнетронная система планарного типа с постоянными магнитами SmCo. Одна мишень диаметром 60 мм была выполнена из пластины Si p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 10 \div 15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Зона интенсивного распыления тщательно перекрывалась пластинами высокоомного собственного кремния с $\rho > 1.0 \text{ кОм} \cdot \text{см}$. Такая

конструкция позволяла избежать возникновения поверхностных разрядов на мишени и обеспечивала устойчивость горения разряда. Ег-мишень в виде пластинок (одной или двух) размером $9 \times 1 \text{ мм}^2$ размещалась в зоне интенсивного разряда в зазоре между пластинами высокоомного кремния в радиальном направлении. Расстояние мишень–подложка было 60 мм. Распыляющий газ Ar и реактивный газ с соотношением компонентов $[\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2] = 20\%$ подавались из разных источников. Парциальное давление силано-водородной смеси в разрядной камере составляло $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ Торр, давление Ar $\sim (8 \div 30) \cdot 10^{-3}$ Торр. Минимальный уровень содержания кислорода определялся натеканием вакуумной системы. Разрядный ток выбирался вблизи порога устойчивого горения и варьировался в пределах $15 \div 30 \text{ мА}$. Температура подложки была 200°C . В качестве подложек использовались бесщелочное стекло, плавленый кварц и кристаллический кремний. Толщина осажденных слоев составляла $0.5 \div 1.0 \text{ мкм}$.

Свойства пленок контролировались по совокупности следующих оптических параметров: положение по энергии и крутизна края оптического поглощения, характеристическая энергия Урбаха. За счет варьирования условий технологического процесса и соотношения площадей эрбиевых пластин и кремниевой мишени удалось получить пленки с набором параметров, близких к стандартным характеристикам $a\text{-Si:H}$: $E_g = 1.7 \text{ эВ}$, $B = 700 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$, $E_0 = 60 \text{ мэВ}$. Здесь E_g — оптическая ширина запрещенного зазора, определенная по процедуре Тауца, B — наклон спектральной зависимости коэффициента поглощения в координатах Тауца, E_0 — параметр Урбаха.

Аморфность пленок контролировалась по спектрам рамановского рассеяния. Как в свежеприготовленных, так и в подвергнутых термической обработке слоях наблюдалась только широкая полоса, центрированная вблизи 480 см^{-1} , характерная для чисто аморфной структуры пленок.

Концентрация примесей в пленках определялась методом ионной масс-спектрографии (Secondary Ion Mass Spectroscopy — SIMS) и составляла для Er $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация кислорода, обусловленная естественным натеканием в реактор, также не превышала $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Исследования ФЛ проводились при возбуждении Ar⁺-лазером на длине волны 488 нм при азотной и комнатной температурах. Приемником служил охлаждаемый германиевый фотодиод. Измерительный тракт состоял из высокочувствительного узкополосного усилителя, фазового детектора и ЭВМ.

Результаты и обсуждение

В свежеприготовленных образцах амплитуда пика ФЛ $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ превышала уровень шумов не более чем в $4 \div 5$ раз. Важно отметить, что варьирование набора

технологических параметров не приводило к радикальным изменениям в величине сигнала ФЛ. Однако было замечено, что снижение скорости роста слоев до значений меньше 1 \AA/s вызывает тенденцию к увеличению интенсивности ФЛ. Возможной причиной подобного поведения является отсутствие расновесия в исследуемой системе. В связи с этим была проведена дополнительная технологическая операция ТО пленок. Отжиг осуществлялся методом ступенчатого подъема температуры (кумулятивный процесс) в атмосфере азота при нормальном давлении. На первой ступени температура была выбрана равной $T_a = 300^\circ\text{C}$ и длительность 15 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры и отжигался повторно при $T_a = 400^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Температуры на следующих ступенях были $T_a = 500, 600$ и 700°C .

Результаты влияния ТО на ФЛ приведены на рис. 1. Уже первая ступень отжига приводит к резкому, приблизительно 50-кратному, увеличению интенсивности ФЛ (I_{PL}). Однако следующая ступень отжига при $T_a = 400^\circ\text{C}$ дает уменьшение интенсивности пика ФЛ. Третья ступень ТО ведет к дальнейшему падению сигнала или к его полному исчезновению в зависимости от особенностей первоначально выбранного технологического режима осаждения. Подобное поведение ФЛ в $a\text{-Si(Er):H}$ было установлено ранее в [6–8]. Однако в [6] объектом исследования был $a\text{-Si:H}$, полученный методом плазмохимического газозафазного осаждения (Plasma Enhanced

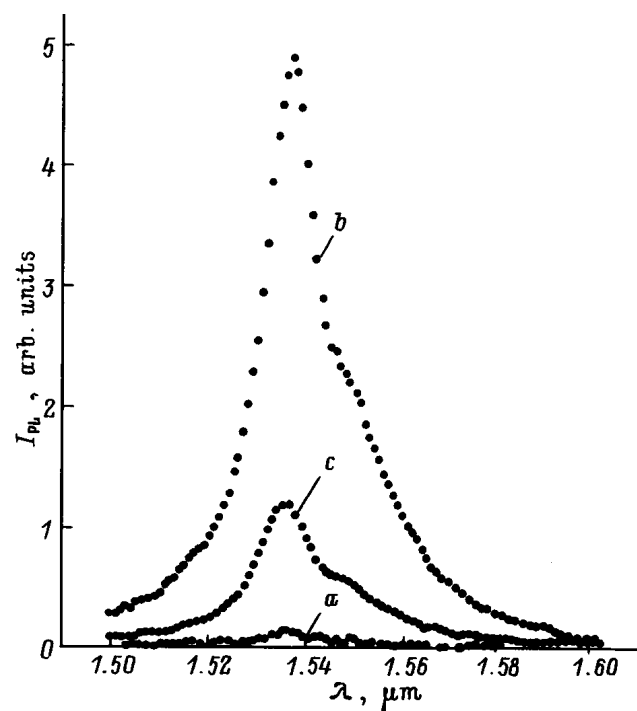


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции $a\text{-Si(Er):H}$ при температуре $T = 77 \text{ К}$ в зависимости от температуры кумулятивного отжига. a — свежеприготовленный образец, b — отжиг при $T_a = 300^\circ\text{C}$, c — отжиг при $T_a = 300^\circ\text{C} + 400^\circ\text{C}$. Пояснения к процедуре отжига см. в тексте.

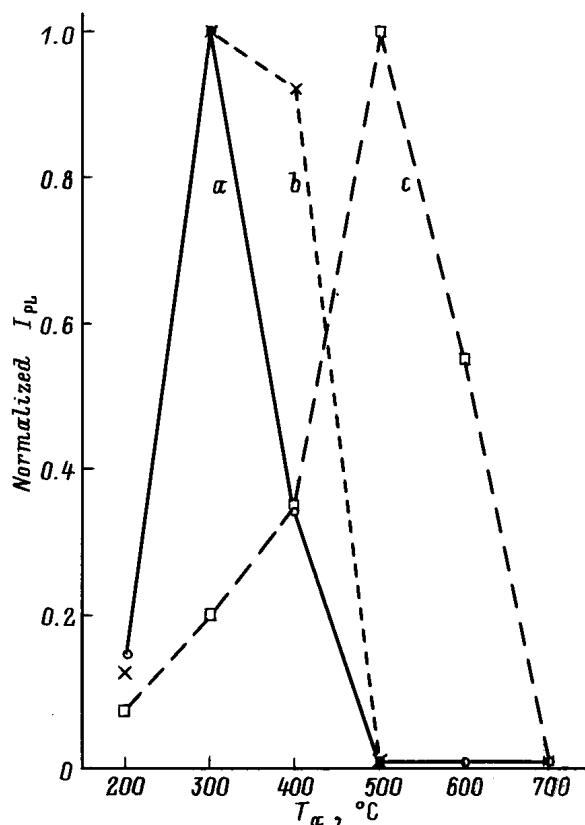


Рис. 2. Нормированная интенсивность фотолуминесценции при $\lambda = 1.54 \mu\text{м}$ в зависимости от температуры отжига: *a* — данные настоящей работы, температура измерения $T = 77 \text{ K}$; *b* — данные [6], $T = 295 \text{ K}$; *c* — данные [7], $T = 77 \text{ K}$.

Chemical Vapor Deposition — PECVD) и легированный за счет имплантации ионов эрбия. Кумулятивный отжиг осуществлялся в течение 2 ч. В [7,8] изучался $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$, полученный радиочастотным катодным сораспылением Si и Er в атмосфере аргона и водорода. Кумулятивный отжиг проводился в атмосфере аргона в течение 15 мин. Как известно из практики осаждения $a\text{-Si}\text{:H}$, смена технологии приводит к получению несколько различающихся структурных модификаций $a\text{-Si}\text{:H}$. Соответственно, появляется разница в поведении ФЛ в зависимости от температуры отжига (рис. 2). В нашем случае обращает на себя внимание критичность подбора температуры отжига, тогда как в [6] температурный интервал эффективного отжига более размыт, а в [7] сдвинут в область более высоких температур, $\sim 500^\circ\text{C}$.

Отметим также, что эффективная ФЛ наблюдалась после отжига при $T_a = 300^\circ\text{C}$ в $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$, полученном стандартным методом PECVD с использованием фторсодержащего металлоорганического комплекса $\text{Er}(\text{HFA})_3 \cdot \text{DME}$ ($\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) [9,10].

Физика процессов структурной перестройки, происходящих при ТО, представляется достаточно понятной.

Установлено, что в диапазоне температур $300 \div 400^\circ\text{C}$ в структурной сетке $a\text{-Si}\text{:H}$ происходит разрыв связей Si–H–Si, высвобождение водорода, его эффективная диффузия и частичное выделение [11,12]. Структурная сетка при этом получает дополнительную степень свободы для частичной реорганизации. Если первоначально структура недостаточно близка к равновесной, например, в силу условий приготовления, то структурная перестройка в процессе ТО приводит к более полному насыщению химических связей для всех составляющих компонентов решетки, в том числе эрбия и остаточного кислорода. Известно [2,3], что эрбий в кремнии может находиться как в кремниевом $\langle \text{Si}(12) \rangle$, так и в кислородном $\langle \text{O}(6) \rangle$ окружении. Однако только в последнем случае конфигурация окружения эрбия оптимальна для формирования оптически активного центра, эффективно излучающего на длине волны $1.54 \mu\text{м}$. В свете сказанного, для объяснения резкого увеличения интенсивности ФЛ можно предположить, что потенциальная лабильность структурной сетки $a\text{-Si}\text{:H}$ способствует как уменьшению концентрации безызлучательных центров рекомбинации, так и изменению ближайшего окружения эрбия. При этом важную роль может играть свойство эрбия быть геттером по отношению к кислороду. Другими словами, для эрбия связь Er–O может оказаться более предпочтительной, чем связь Er–Si. Эффективно диффундирующий при 300°C атомарно ионизированный водород, наполняющий структурную сетку $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ в концентрации до 10%, может являться катализатором этого процесса. То обстоятельство, что область структурной перестройки при отжиге в нашем случае достаточно узка по температуре, свидетельствует об узости распределения высот диффузионных барьеров для подвижных примесей. Этот вывод подтверждается малой шириной пика ФЛ. В имплантированных образцах [6] набор структурных дефектов, по всей видимости, более многообразен, и поэтому интервал оптимального ТО шире и сдвинут в область более высоких температур. Что касается существенно неравновесного метода высокочастотного сораспыления [7,8], то в этом случае доминирующим видом связей являются более сильные пассивирующие связи Si–H, температура разрыва которых соответствует примерно 500°C . Падение интенсивности ФЛ в наших пленках практически до нулевого значения при $T \geq 500^\circ\text{C}$ объясняется потерей материалом водорода, что приводит к высокой концентрации оборванных связей, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, создаваемых источником накачки.

Отметим также, что проблема получения оптимальной концентрации оптически активных ионов Er^{3+} может быть решена только в сочетании с дозированным подлегированием пленок кислородом. В наших пленках концентрации эрбия и водорода приблизительно равны, тогда как оптимальное лигандное окружение для ионов эрбия, как уже упоминалось, состоит из 6 атомов кислорода.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что излучающие на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм пленки $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ с оптическими параметрами, близкими к стандартному гидрогенизированному аморфному кремнию, могут быть получены магнетронным сораспылением Si и Er в аргоно-силановой атмосфере в условиях сильного разбавления силана водородом. Обнаружено, что интенсивность ФЛ возросла примерно в 50 раз после термического отжига пленок. Следует отметить, что как осаждение, так и оптимальный термический отжиг проводились при достаточно низких температурах — 200 и 300°C соответственно, что делает возможным совмещение развитого в работе технологического процесса со стандартной технологией кремниевой электроники. Предложен механизм структурной перестройки аморфной сетки $a\text{-Si}\text{:H}$ в процессе отжига, возможно, ответственный за наблюдаемое увеличение интенсивности фотолюминесценции.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (проект № 98-02-17350).

Список литературы

- [1] *Rare Earth Doped Semiconductor II*, ed by S. Coffa, A. Polman, and R.N. Schwartz [Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **422**, 1 (Pittsburgh, PA, 1996)].
- [2] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1 (1997).
- [3] Н.А. Соболев. *ФТП*, **29**, 1153 (1995).
- [4] M.S. Bresler, O.B. Gusev, V.Kh. Kudoyarova, A.N. Kuznetsov, P.E. Pak, E.I. Terukov, I.N. Yassievich, B.P. Zaharchenya. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3599 (1995).
- [5] Е.И. Теруков, В.Х. Кудоярова, М.М. Мездрогина, В.Г. Голубев. *ФТП*, **30**, 820 (1996).
- [6] J.H. Shin, R. Serna, G.N. Hoven, A. Polman, W.G.J.H.M. Sark, A.M. Vredenberg. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 997 (1996).
- [7] A.R. Zanatta, L.A.O. Nunes. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 511 (1997).
- [8] A.R. Zanatta, L.A.O. Nunes. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3679 (1997).
- [9] В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, Н.И. Горшков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Д.Н. Суглобов, Н.А. Феоктистов. *Письма ЖТФ*, **24**, вып. 13, 8 (1998).
- [10] В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, Н.И. Горшков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Д.Н. Суглобов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **40**, 1433 (1998).
- [11] W. Beyer. In: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler and H. Fritzsche (Plenum Press, N.Y., 1985) p. 129.
- [12] W.B. Jackson, S.B. Zhang. In: *Transport, Correlation and Structural Defects*, ed. by H. Fritzsche (World Scientific Publishing Company, Singapore, 1990) p. 63.

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of thermal annealing on 1.54 μm photoluminescence intensity from erbium-doped hydrogenated amorphous silicon

A.A. Andreev, V.G. Golubev, A.V. Medvedev,
A.B. Pevtsov, V.B. Voronkov

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

Abstract Erbium-doped $a\text{-Si}\text{:H}$ films have been prepared by DC magnetron sputtering of Er-Si target at the deposition temperature 200°C. Then a cumulative thermal annealing was carried out. It was found that 1.54 μm photoluminescence intensity enhanced dramatically (by a factor of 50) after the thermal annealing at 300°C for 15 min in nitrogen atmosphere. No erbium-related photoluminescence was observed after the thermal annealing at $T \geq 500^\circ\text{C}$. The effect of the thermal annealing is discussed within the framework of a partial rearrangement of $a\text{-Si}\text{:H}$ amorphous film structural network.