

02;05;06.2;06.3;07;12

СИММЕТРИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЭРБИЯ В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

© *В.Ф.Мастеров, Ф.С.Насрединов, П.П.Серегин,
В.Х.Кудоярова, А.Н.Кузнецов, Е.И.Теруков*

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{169}Er (^{169}Tm) показано, что центрами фотолюминесценции в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном эрбием, являются кластеры [Er-O], причем локальная симметрия ионов Er³⁺ в этих кластерах аналогична таковой в Er₂O₃.

Обнаружение фотолюминесценции (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) на длине волны 1.54 мкм в кристаллическом кремнии, легированном эрбием ($c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$), открывает перспективу использования этого материала для изготовления фото- и электролюминесцентных приборов, интегрируемых в кремниевую технологию и работающих на длине волны, соответствующей минимуму потерь и минимальной дисперсии в волокнооптических линиях связи^[1]. Однако существенным ограничением в использовании $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$ является сильное гашение ФЛ в области температур 77–300 К.

Установлено, что интенсивность ФЛ в $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$ зависит от концентрации Er N(Er) (она максимальна при $N(\text{Er}) \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и увеличивается, если дополнительно вводится примесь кислорода, причем концентрация кислорода должна быть на порядок выше, чем концентрация эрбия^[2]. Согласно данным EXAFS^[3], в образцах $c\text{-Si}\langle\text{ER}\rangle$, содержащих 10^{17} см^{-3} кислорода, оптически активный центр представляет собой кластер, состоящий из атомов эрбия и кислорода [Er-O], в котором ион эрбия окружен шестью атомами кислорода, причем локальное окружение эрбия близко к его окружению в Er₂O₃. Понижение концентрации кислорода до 10^{15} см^{-3} приводит к реализации окружения ионов эрбия, характерного для ErSi₂. Теоретическое рассмотрение процесса ФЛ в $c\text{-Si}\langle\text{Er}\rangle$ также требует введения в рассмотрение излучающего кластера [Er-O], который представляется авторами^[4] в виде квантовой точки с размерами $\sim 12 \text{ \AA}$.

В работе^[5] была обнаружена ФЛ и ЭЛ в аморфном гидрогенизированном кремнии, легированном эрбием

(*a*-Si : H⟨Er⟩), и показано, что интенсивность ФЛ при комнатной температуре на два порядка выше, чем в *c*-Si⟨Er⟩. По аналогии с *c*-Si⟨Er⟩ авторы [5] полагают, что излучающими центрами в *a*-Si : H⟨Er⟩ являются кластеры [Er-O], однако прямых доказательств этого они не приводят.

В настоящей работе с целью идентификации симметрии локального окружения ионов эрбия в *a*-Si : H проведены исследования образцов *a*-Si : H⟨Er⟩ методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{169}Er (^{169}Tm).

Пленки *a*-Si : H⟨Er⟩ были получены методом магнетронного распыления мишени металлического эрбия в атмосфере силана и аргона. Пленки распылялись на Al и *c*-Si подложки, температура которых поддерживалась равной 300°C. Концентрация кислорода и водорода определялись с помощью масс-спектроскопии вторичных ионов. Концентрация кислорода во всех исследованных пленках была постоянной и составляла $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Концентрация эрбия и профиль его распределения определялись методом резерфордовского обратного рассеяния при облучении ускоренными ионами азота. Концентрация эрбия в исследованных пленках варьировалась от 10^{19} до 10^{21} см^{-3} .

Спектры ФЛ снимались при комнатной температуре, возбуждение ФЛ осуществлялось линией аргонового лазера (488 нм). В спектрах ФЛ наблюдаются две линии: собственная ФЛ *a*-Si : H (при $\lambda = 1.35 \text{ мкм}$) и ФЛ, обусловленная внутрицентровыми переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er³⁺ (при $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$). На рис. 1 приведена концентрационная зависимость интенсивности ФЛ при $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ и видно, что интенсивность ФЛ достигает максимального значения при $N(\text{Er}) \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Мессбауэровские источники получали путем облучения образцов *a*-Si : H⟨Er⟩ ($N(\text{Er}) = 6 \cdot 10^{18}$ и $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) потоком тепловых нейтронов $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Мессбауэровские спектры измерялись на промышленном спектрометре СМ-2201 при 295 К с поглотителем в виде этилсульфата туллия (поверхностная плотность $5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ по туллию). Типичные мессбауэровские спектры приведены на рис. 2: они представляют собой суперпозицию квадрупольного дублета {изомерный сдвиг $I.S. = (0.00 \pm 0.05) \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, квадрупольное расщепление $Q.S. = (2.2 \pm 0.01) \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, ширина компонента дублета $\Gamma = (2.0 \pm 0.1) \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ [спектр I]} и одиночной линии { $I.S. = (0.00 \pm 0.05) \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Gamma = (2.0 \pm 0.1) \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ [спектр II]}. Соотношение площадей под спектрами I и II зависит от концентрации эрбия и составляет 0.40(5) и 0.75(5) при $N(\text{Er}) = 2 \cdot 10^{20}$ и $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

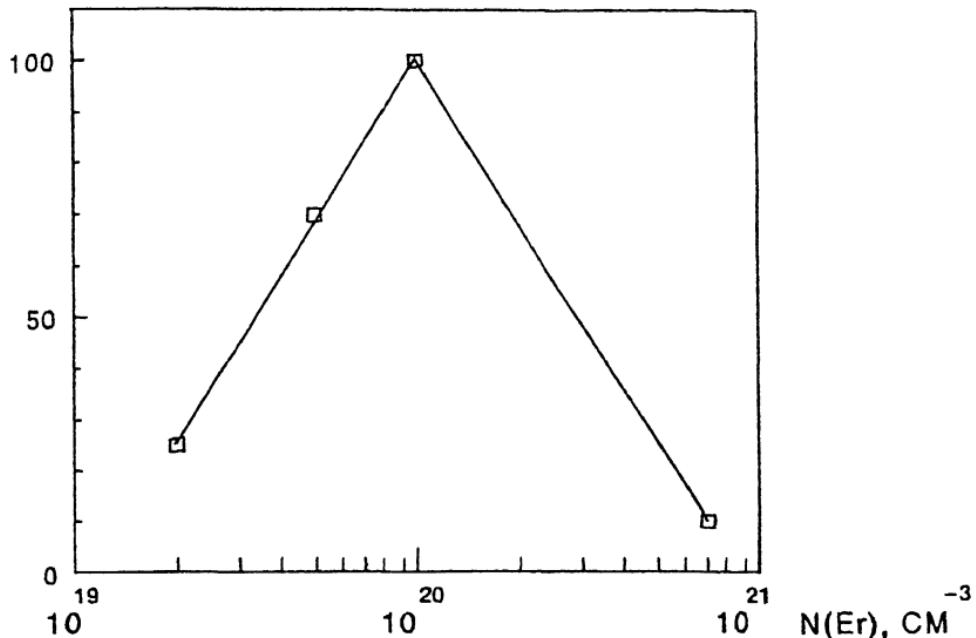


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности ФЛ I пленок $a\text{-Si : H}\langle\text{Er}\rangle$ при 295 К от концентрации эрбия $N(\text{Er})$.

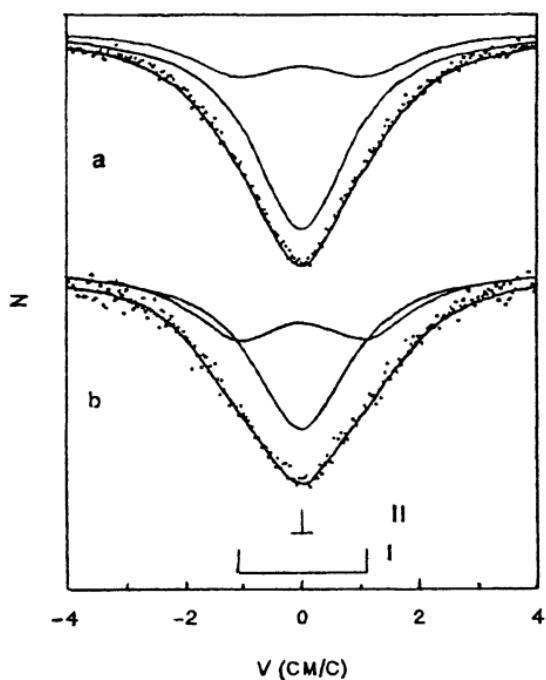


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{169}\text{Er}(^{169}\text{Tm})$ при 295 К образцов $a\text{-Si : H}\langle\text{Er}\rangle$: а — $N(\text{Er}) = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, б — $N(\text{Er}) = 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Показано положение спектров типа I и II.

При интерпретации мессбауэровских спектров $^{169}\text{Er}(\text{Er}^{169}, \text{Tm})$ следует иметь в виду, что в результате реакции захвата теплового нейтрона $^{168}\text{Er}(n, \gamma)^{169}\text{Er}$ и последующего β -распада ^{169}Er (период полураспада 9.4 дня) в узлах эрбия оказывается мессбауэровский зонд ^{169}Tm (энергия изомерного перехода 8.4 КэВ, ширина спектральной линии $0.81 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, спины ядра в основном и возбужденном состояниях $1/2$ и $3/2$ соответственно). В мессбауэровских спектрах ^{169}Tm практически отсутствует изомерный сдвиг, однако величина квадрупольного расщепления существенным образом зависит от симметрии локального окружения зонда [6]. Таким образом, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе $^{169}\text{Er}(\text{Er}^{169}, \text{Tm})$ позволяет получать информацию о симметрии локального окружения атомов эрбия. В частности, спектры образцов $a\text{-Si : H(Er)}$ отвечают двум состояниям примесных атомов эрбия в структурной сетке $a\text{-Si : H}$, причем спектр I соответствует центрам эрбия с пониженной симметрией локального окружения, а спектр II — центрам эрбия в почти правильном кубическом окружении. Поскольку относительная интенсивность спектра I возрастает с ростом интенсивности ФЛ, то именно эти состояния эрбия ответственны за ФЛ образцов $a\text{-Si : H(Er)}$. Параметры спектра I близки к параметрам эмиссионного мессбауэровского спектра $^{169}\text{Er}_2\text{O}_3$, и можно сделать вывод, что центрами ФЛ являются кластеры $[\text{Er-O}]$, причем локальная симметрия ионов Er^{3+} в этих кластерах аналогична таковой в Er_2O_3 . Такой вывод согласуется с данными авторов [3]. Доля примесных атомов эрбия в составе таких кластеров должна возрастать с ростом концентрации эрбия в области $N(\text{Er}) < N(\text{O})$ и эта доля должна уменьшаться с ростом концентрации эрбия в области $N(\text{Er}) > N(\text{O})$. Именно это и наблюдается в эксперименте. Спектр II, по-видимому, следует приписать ионам эрбия в окружении только атомами кремния (аналогичном окружению эрбия в соединении ErSi_2).

Работа частично поддержана грантами INTAS-RFBR* 95-0531 и INTAS № 931916.

Список литературы

- [1] *Rare Earth Doped Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. (Ed. G.S. Pommerehne)*. 1993. V. 301.
- [2] Polman A., van den Hoven G.N., Custer J.S., Shin J.H., Serna R., Alkemade P.F.A. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. P. 1256.
- [3] Adler D.L., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Marcus M.A., Benton J.L., Poate J.M., Citrin P.H. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 2181.

- [4] Masterov V.F., Gerchikov L.G. // Proc. Mat. Res. Soc. MRS Spring Meeting. 1996. V. 422. (in press).
- [5] Bresler V.S., Gusev O.B., Kud'yayrova V.Kh., Kuznetsov A.N., Pak P.E., Terukov E.I., Yassievich I.N., Zaharchenya B.P. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 3599.
- [6] Barnes R., Mossbauer R.L., Kankeleit E. // Phys. Rev. 1964. V. 136A. P. 175.

Санкт-Петербургский
государственный
технический университет
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
11 октября 1996 г.
