

03;04;06;07;12

## Излучающие на длине волны $1.54 \mu\text{m}$ пленки $a\text{-Si:H}$ , легированные эрбием из металлорганического соединения $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$

© В.Б. Воронков, В.Г. Голубев, Н.И. Горшков, А.В. Медведев,  
А.Б. Певцов, Д.Н. Суглобов, Н.А. Феоктистов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
НПО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина", С.-Петербург

Поступило в Редакцию 22 декабря 1997 г.

В окончательной редакции 12 февраля 1998 г.

Впервые в рамках стандартной низкотемпературной ( $< 300^\circ\text{C}$ ) технологии PE CVD получены пленки  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$ , излучающие в области  $1.54 \mu\text{m}$  при комнатной температуре. В качестве источника Er впервые использовано фторсодержащее металлорганическое соединение  $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$ , обладающее повышенной летучестью и достаточной термостабильностью. Наличие фотопрободимости в синтезированных образцах свидетельствует об их удовлетворительном электронном качестве и перспективности использования для создания светоизлучающих диодов на длину волны  $1.54 \mu\text{m}$ .

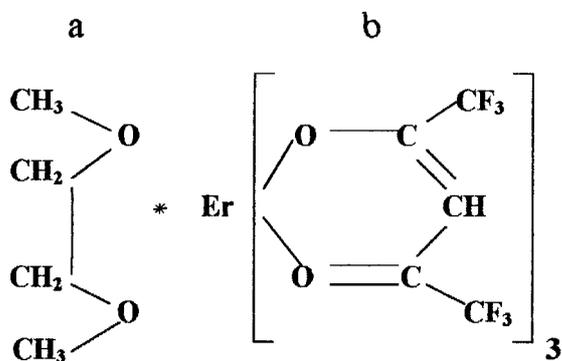
Интерес к материалам на основе кремния, легированного эрбием, связан, в первую очередь, с перспективой создания кремниевых оптоэлектронных приборов, излучающих в диапазоне  $1.5 \mu\text{m}$ , что совпадает с областью минимальных потерь в волоконно-оптических линиях связи. Пленки аморфного гидрогенизированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ), легированные эрбием, проявляют повышенную, по сравнению с кристаллическим Si, интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$  и слабое температурное гашение [1,2]. Два основных способа используются для введения Er в  $a\text{-Si:H}$ : 1) ионная имплантация [3]; 2) магнетронное распыление мозаичной эрбий-кремниевой или эрбий-графитовой мишени в атмосфере силана [1,4]. В обоих случаях синтезированные пленки демонстрировали ФЛ в области  $1.54 \mu\text{m}$  как при азотной, так и при комнатной температурах. Недостатком этих методов является

высокая концентрация собственных дефектов в пленках, затрудняющая их дальнейшее использование для создания оптоэлектронных приборов. В [5,6] для синтеза Si(Er) пленок была использована одна из модификаций технологии плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition — PE CVD), обычно применяемая для получения пленок  $\alpha\text{-Si:H}$ . Эрбий вводился в пленку из металлорганических соединений в процессе PE CVD при  $T = 430^\circ\text{C}$  в условиях циклотронного резонанса, что обеспечивало эпитаксиальный рост Si. В этом случае ФЛ на длине волны 1.54  $\mu\text{m}$  была зарегистрирована при гелиевых температурах.

Целью настоящей работы являлось получение пленок  $\alpha\text{-Si(Er):H}$  с помощью стандартной низкотемпературной ( $< 300^\circ\text{C}$ ) технологии PE CVD [7], обычно используемой для формирования отдельных слоев и многослойных структур  $\alpha\text{-Si:H}$  "приборного качества" для солнечных батарей.

Специальное внимание было обращено на выбор металлорганического соединения (МОС), обеспечивающего введение в пленку ионов  $\text{Er}^{3+}$  в соответствующем химическом окружении, необходимом для превращения эрбия в оптически активный центр. Установлено [4,5,6], что примеси O, N, F способствуют увеличению интенсивности излучения на длине волны 1.54  $\mu\text{m}$  в легированном эрбием кремнии. Причем фторидное окружение эрбия приводит к меньшим искажениям решетки по сравнению с кислородным [8]. Отметим также, что аналогично водороду фтор широко используется в пленках аморфного кремния в роли пассиватора оборванных связей [9], что приводит к подавлению центров безызлучательной рекомбинации. Кроме того, большая электроотрицательность фтора по сравнению с азотом и кислородом ведет к более сильному лигандному полю, окружающему ион  $\text{Er}^{3+}$ .

Среди МОС, которые используются для введения редкоземельных элементов (РЗЭ) в полупроводниковые материалы, наиболее широко применяются  $\beta$ -дикетонатные комплексы состава  $\text{ML}_3$  ( $\text{M}$  = редкоземельный металл,  $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})(\text{C}_3\text{F}_7)$  и т.п.) [10,11]. Но несольватированные  $\beta$ -дикетонаты РЗЭ являются координационно-ненасыщенными соединениями, склонными к гидролизу и термолузу. Чтобы избежать этого, необходимо блокировать координационные вакансии соответствующими дополнительными лигандами. В настоящей работе введение эрбия осуществлялось из специально синтезированного по методике [12]

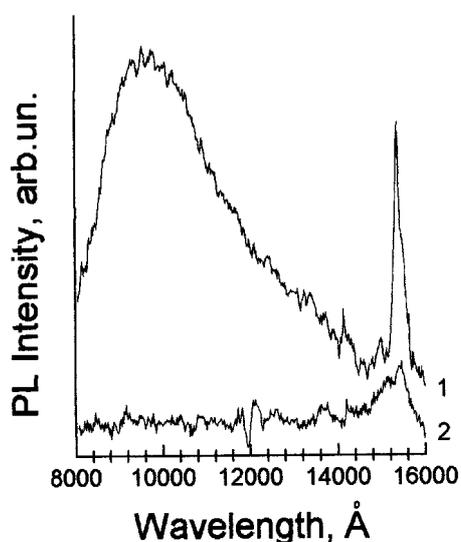


**Рис. 1.** Комплекс  $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$ : *a* — дополнительный лиганд  $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ; *b* — основной лиганд  $\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ .

комплекса (рис. 1)  $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$  ( $\text{HFA} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$  — гексафторацетилацетон,  $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  — 1,2-диметоксиэтан). Дополнительный лиганд в данном соединении подобран таким образом, что, с одной стороны, он вытесняет из состава комплекса молекулы координированной воды, способной вызвать высокотемпературный гидролиз, а с другой стороны, легко элиминировается из комплекса, не загрязняя осаждающуюся пленку посторонними фазами. В [13] продемонстрировано использование подобных соединений для газофазного осаждения пленок  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$ ). Комплекс  $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$  переходит в газовую фазу при достаточно низкой температуре (120–140°C). При температуре (320–340°C) происходит газофазный термораспад МОС с образованием пленки  $\text{ErF}_3$  [13].

Аморфные пленки  $a\text{-Si}(\text{Er})\text{:H}$  были выращены в процессе высокочастотного разложения аргоносилиановой смеси в плазме тлеющего разряда. Параметры плазмохимического процесса были следующие: содержание силана в аргоне — 10%; давление — 0.1–0.2 Торр; частота — 17 МГц; мощность ВЧ — 0.03–0.1  $\text{W}/\text{cm}^2$ ; температура подложки — 200–250°C; поток газовой смеси — 5–10  $\text{scm}$ .

Введение  $\text{Er}$  осуществлялось путем сублимации порошка  $\text{Er}(\text{HFA})_3^*\text{DME}$ . Навеска вещества 0.1 г помещалась в лодочку из нержавеющей стали, находящуюся на расстоянии около 4 см от разрядного промежутка, где располагалась подложка с растущей  $a\text{-Si}\text{:H}$



**Рис. 2.** Спектры ФЛ пленок  $a\text{-Si(Er):H}$  при азотной (1) и комнатной (2) температурах.

пленкой. Скорость сублимации МОС варьировалась за счет нагрева лодочки от  $25$  до  $200^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались плавленый кварц и кристаллический кремний. Толщина пленок определялась с помощью *in situ* лазерной интерферометрии и составляла  $2000\text{--}3000 \text{ \AA}$  для разных образцов. Полученные пленки подвергались отжига при  $T = 300^\circ\text{C}$  при нормальном давлении в потоке чистого азота ( $50 \text{ sccm}$ ) в течение  $15 \text{ min}$ .

Концентрации примесей в пленке определялись методом SIMS и составляли для эрбия  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , для фтора  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , для кислорода  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  при достаточно равномерном распределении по толщине образца. Проводимость пленок не превышала  $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Фотопроводимость была на уровне  $10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Измерения фотолюминесценции пленок производились на автоматизированной установке КСВУ-23. В качестве приемника использовался охлаждаемый германиевый фотодиод. Возбуждение ФЛ осуществлялось линией  $4880 \text{ \AA}$   $\text{Ar}^+$  лазера при мощности  $40 \text{ mW}$ .

Спектры ФЛ при комнатной и азотной температурах приведены на рис. 2. При низкой температуре в спектре наблюдалось две полосы. 1. Узкая линия (ширина на полувысоте  $\approx 7$  meV), центрированная при  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ , связана с внутрицентровым переходом  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . При комнатной температуре линия заметно уширяется в коротковолновую сторону, и ее интенсивность падает примерно в 4 раза. Измерения интенсивности ФЛ от мощности возбуждения показали, что эта зависимость линейна вплоть до мощности  $\approx 200$  mW, а затем наблюдается насыщение сигнала. 2. Широкая полоса в области  $1 \mu\text{m}$  отражает хорошо известные переходы "хвост-хвост" в нелегированном  $\alpha\text{-Si:H}$  [4]. Однако затянутость линии в длинноволновую сторону может свидетельствовать о наличии значительной концентрации кислорода в исследуемых образцах [14]. Как и следовало ожидать, эта линия испытывает сильное температурное гашение, связанное с термоактивированным переходом неравновесных носителей в безызлучательные состояния.

Таким образом, в рамках стандартной низкотемпературной ( $< 300^\circ\text{C}$ ) технологии PE CVD получены пленки  $\alpha\text{-Si(Er):H}$ , излучающие в области  $1.54 \mu\text{m}$  при комнатной температуре. В качестве источника Er впервые использовано фторсодержащее металлоорганическое соединение  $\text{Er}(\text{HFA})_3\text{DME}$ , обладающее повышенной летучестью, достаточной термостабильностью и используемое ранее [13] для получения пленок чистого фторида эрбия. Наличие фотопроводимости в синтезированных образцах свидетельствует об их удовлетворительном электронном качестве и перспективности использования для создания светоизлучающих диодов на длину волны  $1.54 \mu\text{m}$ .

Работа выполнена при поддержке МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект 96-1012).

## Список литературы

- [1] Bresler M.S., Gusev O.V., Kudoyarova V.Kh., Kuznetsov A.N., Pak P.E., Terukov E.I., Yassievich I.N., Zakharchenya B.P., Fuhs W., Sturm A. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67 (24). P. 3599-3601.
- [2] Теруков Е.И., Кудоярова В.Х., Мездрогина М.М., Голубев В.Г., Sturm А., Fuhs W. // ФТП. 1996. Т. 30 (5). С. 820-827.

- [3] *Shin J.H., Serna R., van den Hoven G.H., Polman A., van Sark W.G.J.M., Vredenberg A.M.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68 (7). P. 997–999.
- [4] *Zanatta A.R., Nunes L.A.O.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70 (4). P. 511–513.
- [5] *Rogers J.L., Andry P.S., Varhue W.J., Adams E., Lavoie M., Klein P.B.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78 (10). P. 6241–6248.
- [6] *Andry P.S., Varhue W.J., Lapido F., Ahmed K., Klein P.B., Hengenholt P., Hunter J.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 80 (1). P. 551–558.
- [7] *Физика аморфного гидрогенизированного кремния.* Вып. 1 / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М.: Мир, 1987. С. 363.
- [8] *Ni W.-X., Joelson K.B., Du C.-X., Buyanova I.A., Pozina G., Chen W.M., Hansson G.V., Monemar B., Cardenas J., Svensson B.G.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70 (25). P. 3383–3385.
- [9] *Madan A.* // Физика аморфного гидрогенизированного кремния. Вып. I / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М.: Мир, 1987. С. 310.
- [10] *Morse M., Zheng B., Palm J., Duan X., Kimerling L.C.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. V. 422. P. 41–46.
- [11] *Kenyon A.J., Trwoga P.F., Federighi M., Pitt C.W.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. V. 358. P. 117–122.
- [12] *Гребенщиков Н.П., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н.* // Радиохимия. 1990. Т. 32 (6). С. 14–19.
- [13] *Горшков Н.И., Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В.* // Радиохимия. 1995. Т. 37 (3). С. 196–200.
- [14] *Street R.* // Adv. in Physics. 1981. V. 30 (5). P. 593–676.