

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПЛЕНОК a-Si:H С ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

И.П.Акимченко, А.Н.Каррыев

Исследованы фотолюминесценция и оптическое поглощение пленок a-Si:H с имплантированными ионами Sm, Nd и Yb. Установлено, что люминесценция, обусловленная внутрицентровыми переходами в атомах редкоземельных элементов, в пленках a-Si:H не наблюдается. В пленках с имплантированным Yb обнаружена новая полоса фотолюминесценции, расположенная при 1,0 эВ, за которую, по-видимому, ответственен дефект, в состав которого входят атомы Yb и H.

В некоторых кристаллических и стеклообразных материалах, содержащих примеси редкоземельных элементов, наблюдается внутрицентровая люминесценция, обусловленная электронными переходами между состояниями 4f-оболочек ионов этих примесей. Эти оболочки экранированы электронами внешних O- и P-оболочек. Влияние ближайшего окружения на f-f переходы редкоземельных ионов мало, и в спектрах люминесценции наблюдаются характеристические линии, присущие свободным ионам этих примесей [1]. Такие переходы наблюдались в GaAs и не наблюдались в Si. Возможно, что отсутствие нерекombинационной люминесценции в Si обусловлено низким квантовым выходом междузонной рекомбинации. Поэтому высокая интенсивность краевой фотолюминесценции (КЛ) пленок a-Si:H позволяла надеяться на обнаружение в этом материале, легированном редкоземельными элементами, люминесценции, связанной с внутрицентровыми переходами.

Введение атомов редкоземельных элементов в пленки a-Si:H, осажденные в тлеющем разряде на стеклянные подложки, осуществлялось путем имплантации Pr, Nd, Sm и Yb с энергиями 70 – 80, 160 и 330 – 350 кэВ (распределенная доза). Толщины имплантированных слоев составляли 0,14 – 0,15 мкм с концентрациями примесей 10^{17} , 10^{18} и 10^{19} см⁻³. Отжиг проводился при температурах до 600 °C в течение 30 минут в вакууме. Снимались спектры фотолюминесценции при 77 К в области энергий квантов 0,5–1,3 эВ и спектры оптического поглощения при 300 К в области 0,5–2,2 эВ.

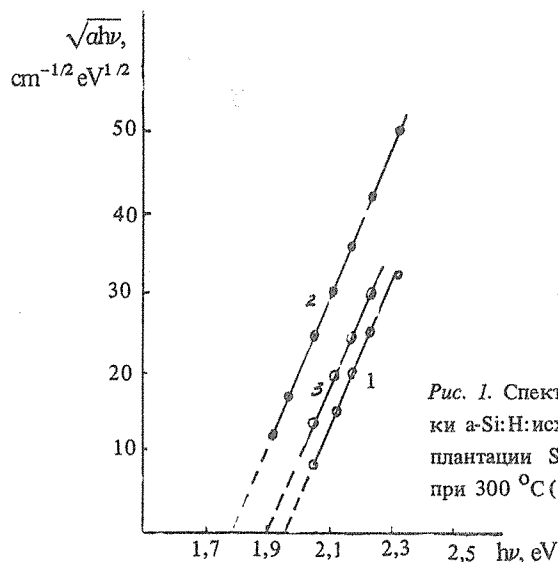


Рис. 1. Спектры поглощения пленки a-Si:H: исходной (1), после имплантации Sm (2), после отжига при 300 °C (3); $N_{Sm} = 10^{19}$ см⁻³.

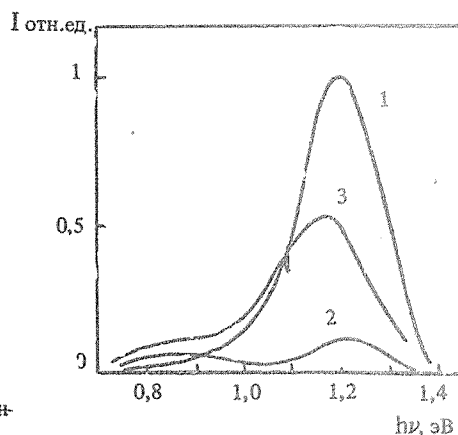


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленки a-Si:H в относительных единицах: до имплантации (1), после имплантации Nd (2), после отжига при 350 °C (3).

Из анализа спектров поглощения (рис. 1) следует, что край поглощения в имплантированном образце смещен в длинноволновую область. После отжига при 300°C происходит достаточно хорошее восстановление края поглощения, что свидетельствует об отжиге основной массы постимплантационных дефектов (наблюдается для всех редкоземельных элементов).

По характеру влияния на фотолюминесценцию имплантированные редкоземельные элементы можно условно разделить на две группы: к одной относятся примеси Pr, Nd и Sm, а во вторую входит Yb. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции пленки a-Si:H с имплантированным Nd. Исходный спектр фотолюминесценции состоит из полосы при 1,2 эВ (КЛ) и длинноволнового крыла, обусловленного дефектами. В результате имплантации происходит гашение КЛ, после отжига КЛ восстанавливается при концентрациях ионов Pr, Nd и Sm не более 10^{17} см^{-3} . Одновременно интенсивность полосы, связанной с дефектами (область 0,7 – 1,0 эВ), возрастает.

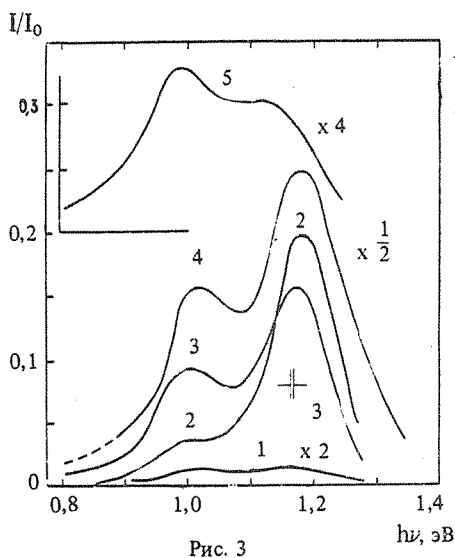


Рис. 3

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленки a-Si:H с имплантированным Yb (10^{19} см^{-3}): после имплантации (1), после отжига при температуре 423 (2), 548 (3), 623 (4) и 773 (5) (I/I_0 — отношение интенсивности люминесценции I к исходному значению).

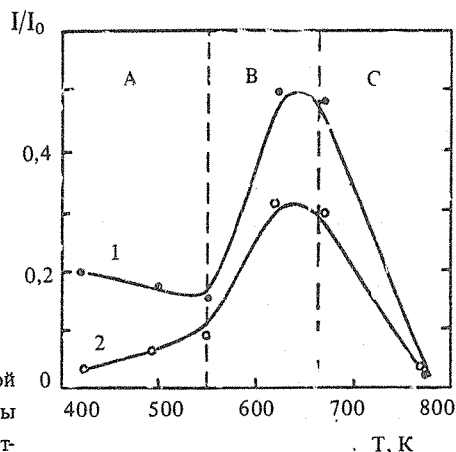


Рис. 4

Рис. 4. Интенсивности краевой люминесценции (1) и полосы 1,0 эВ (2) от температуры отжига для пленки a-Si:H с имплантированным Yb.

Существенно отличаются спектры фотолюминесценции пленок a-Si:H с имплантированным Yb (рис. 3). Как и в случае других примесей, имплантация ионов Yb приводит к тушению КЛ (кривые 1 и 2). Однако даже при самых минимальных температурах отжига одновременно с началом восстановления интенсивности КЛ наблюдается рост интенсивности новой полосы излучения, расположенной при энергии около 1,0 эВ (кривая 3). Полоса излучения при 1,0 эВ не наблюдалась ранее как при имплантации легирующих примесей (P, B), так и переходных элементов (Fe, Ni, Co, Cr) [2,3]. На рис. 4 представлены зависимости интенсивности КЛ и полосы при 1,0 эВ от температуры отжига, на которых можно выделить 3 области: А ($T < 550\text{ K}$), В ($550\text{ K} < T < 673\text{ K}$) и С ($T > 673\text{ K}$). В области А интенсивность КЛ имеет тенденцию к уменьшению, тогда как для полосы 1,0 эВ наблюдается рост интенсивности излучения. В области В интенсивность излучения обеих полос достигает максимальных значений, а затем с дальнейшим повышением температуры отжига происходит быстрый спад. Следует отметить, что в результате отжига при 773 К интенсивность КЛ уменьшается в 20 раз, тогда как у полосы при 1,0 эВ в 10 раз. При имплантации ионов Ag, приводящей лишь к радиационному повреждению a-Si:H, при температурах отжига, соответствующих области А, интенсивность КЛ обычно растет, что обусловлено компенсацией оборванных связей диффундирующим H. Тот факт, что в пленке a-Si:H:Yb в области А интенсивности полос излучения, связанных с междузонными переходами и в примесной области спектра меняются в разных направлениях, причем

для КЛ изменения происходят по иному, чем в случае некоторых других примесей, свидетельствует о перераспределении Н между оборванной связью и дефектом иной природы. В состав этого дефекта входит, вероятно, атом Yb, поскольку в пленках с другими редкими землями такая полоса излучения не наблюдалась. Более медленный спад полосы 1,0 эВ при высоких температурах отжига, чем КЛ, свидетельствует о том, что у нового дефекта энергия связи с Н больше, чем у связи Si-H. Поскольку температурная зависимость интенсивности полосы излучения 1,0 эВ почти такая же, как и у КЛ (при повышении температуры от 77 до 300 К она уменьшается в 100 раз), можно утверждать, что и в излучательных переходах, связанных с полосой 1,0 эВ, участвуют электроны, захваченные на состояния хвоста зоны проводимости. Используя параметры a-Si:H, получено положение энергетического уровня, ответственного за полосу излучения при 1,0 эВ, $E - E_V = 0,7 \pm 0,05$ эВ.

Таким образом, результаты исследования спектров фотолюминесценции пленок a-Si:H с имплантированными редкоземельными элементами показали, что в пленках a-Si:H, несмотря на высокий квантовый выход фотолюминесценции, внутрицентровые переходы не наблюдаются. Введение дополнительной примеси (соактиватора: Au, Ag, Li или O), а также изменение способа послеимплантационного отжига не приводят к возникновению нерекombинационной люминесценции. Возможно, что это связано с образованием при данном способе введения примесей большого количества дефектов, изменяющих зарядовое состояние примесных ионов. Не исключено, однако, что важную роль играет и механизм возбуждения примесных ионов. Вместе с тем, при имплантации в пленки a-Si:H ионов Yb образуется термически стабильный центр излучательной рекомбинации с уровнем $E - E_V = 0,70 \pm 0,05$ эВ, ранее в пленках, имплантированных различными примесями, не наблюдавшийся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976.
2. Каррыев А. Н. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 52 (1984).
3. Каррыев А. Н., Акимченко И. П., Гиппиус А. А. Тезисы 7 Международной конференции "Ионная имплантация в полупроводниках и других материалах". Вильнюс, ИФП АН Лит. ССР, 1983.

Поступила в редакцию 27 ноября 1987 г.