

Низкотемпературное выращивание эпитаксиальных слоев кремния, солегированных атомами эрбия и кислорода

© Д.В. Шенгуров, В.Ю. Чалков*, С.А. Денисов*, В.Г. Шенгуров[†], М.В. Степихова, М.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 10 мая 2012 г. Принята к печати 21 мая 2012 г.)

Продемонстрированы технология и свойства светоизлучающих легированных эрбием и кислородом Si-структур. Слои были осаждены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на (100)Si, используя кремниевый сублимационный источник, легированный Er. Перед ростом слоев парциальное давление кислородсодержащих газов в камере роста установки молекулярно-лучевой эпитаксии было меньше $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Концентрация кислорода в слоях Si, выращенных при 450°C , была $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а эрбия — 10^{18} см^{-3} . Эпитаксиальные слои кремния, солегированные эрбием и кислородом, имели хорошее кристаллическое качество, демонстрируя эффективный сигнал фото- и электролюминесценции с преобладанием в спектрах оптически активного центра Er-1, формируемого в процессе послеростового отжига при температуре 800°C .

1. Введение

На сегодняшний день эффективная эмиссия света является наиболее интересной задачей в области оптоэлектроники на основе кремния. Эрбий является редкоземельным элементом, который проявляет излучающий переход с эмиссией фотонов на длине волны 1.54 мкм. Энергии от рекомбинации пар электрон–дырка в прямо-смещенном p – n -переходе, а также горячих носителей в обратно смещенном диоде могут быть использованы для возбуждения атомов Er и, следовательно, возможно получение излучения в ближней инфракрасной области [1]. Монокристаллические слои кремния, легированные атомами эрбия, получают методами ионной имплантации [2] и молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [3]. Необходимость проведения отжига имплантированных структур приводит к формированию в них соединений ErSi_2 , что, вероятно, ухудшает эффективность люминесценции слоев Si : Er. При низкотемпературном ($T_s \approx 500^\circ\text{C}$) выращивании таких слоев методом МЛЭ, по-видимому, удается подавить химическую реакцию между Si и Er. В результате глубокого изучения процесса внедрения атомов Er в решетку Si и понимания роли солегирования атомами кислорода [4] были продемонстрированы приборы, излучающие при комнатной температуре [5].

Наличие кислорода в слоях Si увеличивает эффективность внедрения Er в них и повышает интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) на длине волны 1.54 мкм, а на спектрах ФЛ наблюдаются более резкие пики интенсивности [6].

Для солегирования слоев кремния атомами эрбия и кислорода эрбий испаряют из эффузионной ячейки, а кислород вводят в камеру роста до давления 10^{-10} – 10^{-9} Торр, либо испаряют соединение Er_2O_3 [7].

Солегирование слоев Si : Er примесями — активаторами люминесценции (кислород и углерод) было проведено в работе [8] за счет диффузии их в слой из подложки кремния, выращенного по методу Чохральского. Однако концентрация этих примесей в слое лишь незначительно (в ~ 1.6 раза) была больше, чем в подложке.

Внедрение атомов кислорода в слой кремния зависит от температуры подложки: с ее понижением коэффициент внедрения повышается [8,9]. В то же время известно, что эпитаксиальное наращивание слоев кремния трудно осуществить при низких температурах, поскольку для поддержания роста монокристаллического слоя необходима энергия, достаточная для обеспечения адекватной подвижности атомов. Кроме того, необходимо учитывать и тот факт, что при взаимодействии атомов кислорода с поверхностью растущего слоя кремния на ней формируется окисел, эпитаксиальный рост кремния на котором сопровождается зарождением дефектов.

Цель данной работы — исследование условий низкотемпературного (400 – 550°C) роста методом МЛЭ из сублимирующего кремниевый источник слоев кремния, солегированных атомами эрбия и кислорода.

2. Методика эксперимента

Эксперименты по выращиванию структур были выполнены на сверхвысоковакуумной установке, аналогичной описанной в работе [10]. Источниками потоков атомов кремния и легирующей примеси служили бруски кремния, вырезанные из слитков монокристаллического кремния, легированных заданным сортом примеси. Для легирования традиционными примесями (бор, фосфор и другие) использовали слитки Si, выпускаемые промышленностью и легированные этими примесями. Для изготовления источников Si : Er в ГИРЕДМЕТе методом вытягивания из расплава были выращены слитки,

[†] E-mail: shengurov@phys.unn.ru

легированные этой примесью. При этом ввиду малой растворимости атомов эрбия в кремнии были приняты специальные меры для повышения содержания эрбия в слитке. Вырезанные из этого слитка источники (бруски) использовали для выращивания легированных эрбием слоев кремния. Эти источники нагревали до температуры $\sim 1330^\circ\text{C}$, а при выращивании слоев, легированных другими примесями, источники нагревали до более высокой температуры $\sim 1380^\circ\text{C}$.

В качестве подложек в основном использовались пластины Si(100) n -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В некоторых опытах для формирования диодных структур использовались пластины Si p -типа проводимости, легированные бором с удельным сопротивлением $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Подложки размером $75 \times 10 \times 0.47 \text{ мм}$ так же, как и источники, нагревали пропусканием тока. Перед эпитаксиальным ростом проводили отжиг подложки при $T_s = 1250^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. После этого температуру подложки снижали до $T_s = 1000^\circ\text{C}$ и выращивали буферный слой толщиной $\sim 0.1 \text{ мкм}$ из высокоомного кремниевого источника. Затем температуру подложки снижали до $T_s = 400\text{--}550^\circ\text{C}$, переводили ее на другую позицию для испарения кремния, легированного эрбием, и растили слой толщиной $0.2\text{--}3 \text{ мкм}$. При выращивании диодных структур на подложках p -типа, после выращивания слоя Si:Er дополнительно растили слой n^+ -типа, легированный As. Отметим, что выращивание легированного эрбием слоя кремния проводили при выключенных титановых сублимационных насосах, чтобы уменьшить захват атомов кислорода на титановой пленке, осаждаемой на стенках вакуумного объема. Некоторые выращенные структуры после выноса на воздух были дополнительно отожжены при $T_s = 400\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в атмосфере азота.

Температуру источников измеряли пирометром ОППИР-017, а температуру подложки в интервале от 400 до 550°C — пирометром IS 12Si, а также по сопротивлению подложки в области собственной проводимости. В последнем методе ошибка измерения при наименьших температурах не превышала 10°C .

Структурное совершенство эпитаксиальных слоев оценивали по данным метода электронографии и селективным травлением с последующим наблюдением выявленных дефектов в оптическом микроскопе. Распределение легирующих элементов (Er, O₂) в слоях определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Для эффективной очистки поверхности подложки и для снижения уровня загрязнения поверхности растущего слоя требуется обеспечение условий сверхвысокого вакуума. В процессе технологического цикла состав

Парциальный состав газовой среды в установке сублимационной МЛЭ после отжига кремниевых источников.

Газ	Атомный вес	Давление, 10^{-9} Торр
H ₂	2	30–50
CH ₄	16	0.5–1
H ₂ O	18	0.5–1
N ₂ + CO	28	5–10
O ₂	32	0.005
Ar	40	1
CO ₂	44	0.2–0.5
σ		50

остаточных газов в камере роста неизбежно претерпевает изменения. Ее отжиг в основном „осушает“ газовую среду. По данным, полученным с использованием масс-спектрометра, после отжига камеры роста доли компонент остаточных газов в ней убывают в ряду N₂–H₂–H₂O–O₂– \sum CH_x–CO₂. После запуска титанового сублимационного насоса несколько возрастает давление Ar и резко снижается давление H₂O и O₂.

Высокотемпературный отжиг кремниевых источников и подложки перед ростом слоев приводит к резкому выделению H₂ и CO₂. В дальнейшем, благодаря высокой химической активности конденсирующейся на стенках камеры роста пленки кремния, давление остаточных газов снижается. Их состав приведен в таблице. Видно, что основной компонент к началу роста слоев становится водород. Парциальное давление кислородсодержащих газов было меньше $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Эта величина парциального давления значительно ниже критических давлений, приводящих к нарушению эпитаксиального роста слоев кремния [11]. Расчеты показывают, что при скорости роста слоев кремния $2 \text{ \AA}/\text{с}$ и предположении, что падающие на подложку газы внедряются полностью, верхний предел для загрязнения слоя кремния из остаточных газов равен $2 \cdot 10^{-3} \text{ ат}\%$.

Нами исследовалась зависимость реальной структуры эпитаксиальных слоев кремния, легированных атомами эрбия, от температуры подложки. По электронографическим данным все слои, выращенные при низких температурах, были монокристаллическими: на электронограммах присутствовали только линии Кикучи. Хотя на снимке от слоя кремния, выращенного при $T_s = 400^\circ\text{C}$, резкость картин Кикучи не высока, дифракционных колец, которые указывали бы на зарождение участков с поликристаллической структурой, не обнаружено (рис. 1, *a*). С повышением температуры роста резкость картин Кикучи увеличивалась (рис. 1, *b*), что свидетельствовало об улучшении структуры эпитаксиального слоя.

Исследование реальной структуры эпитаксиальных слоев кремния, легированных эрбием, показало, что они не содержат дефектов упаковки. В то же время не легированные эрбием слои, выращенные даже при более высоких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$), содержали дефекты

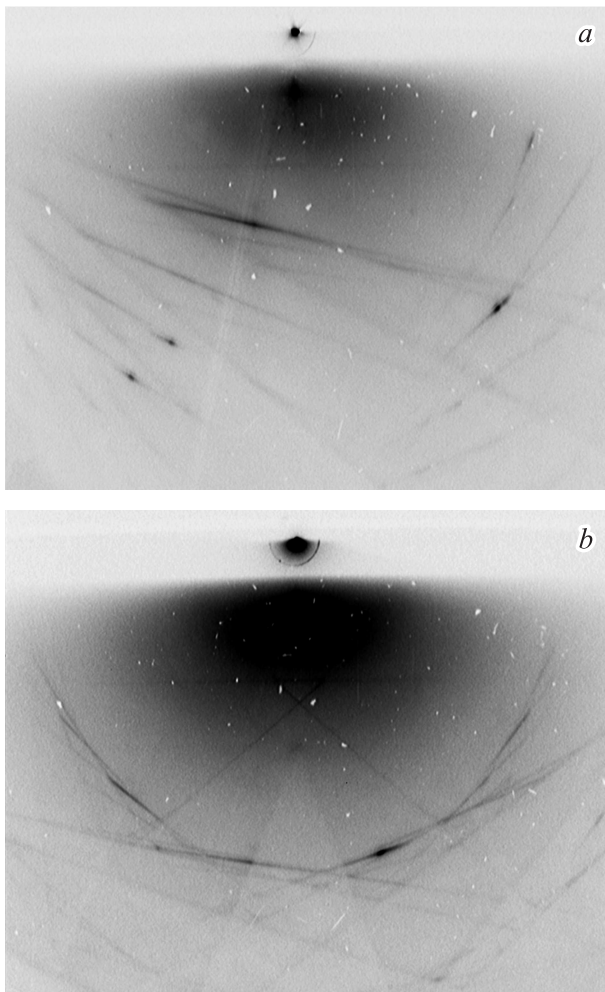


Рис. 1. Электронограммы от поверхности слоев Si : Er : O, выращенных при T_s , °C: *a* — 400, *b* — 500.

упаковки с плотностью $N_{SD} \approx 2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Плотность дислокаций в легированных и не легированных эрбием слоях кремния обычно не превышала их плотности в подложках ($\sim 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$).

На рис. 2, *a* приведены профили-ВИМС распределения концентрации атомов Er и O₂ по глубине двухслойной эпитаксиальной кремниевой структуры, где первый слой осаждался на подложках кремния марки КЭФ-4.5 при $T_s = 650^\circ\text{C}$, а второй — 450°C . Видно, что концентрация эрбия в обоих слоях остается почти постоянной (лишь на границе слоев наблюдается небольшой ее всплеск), а концентрация кислорода существенно повышается с понижением температуры подложки. Можно сделать предположение, что атомы кислорода испаряются из кремниевого источника и интенсивно захватываются при низких температурах растущим слоем кремния.

На рис. 2, *b* приведены профили ВИМС-распределения концентрации атомов Er и O₂ по глубине диодной структуры $n^+ - n(\text{Si} : \text{Er}) - p^+$ (подложка КДБ-0.1), выращенной при постоянной температуре подложки $T_s = 450^\circ\text{C}$. Видно, что концентрация атомов кислорода

в слое Si : Er почти на половину порядка величины больше, чем в слое n^+ -типа. Такая разница в концентрации кислорода, на наш взгляд, может быть обусловлена разным содержанием его в источниках: в источнике Si : Er, по данным ВИМС, концентрация атомов кислорода составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а в источнике n^+ -типа, который выращивали из источника кремния марки КЭФ-0.005, она не превышала $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить также, что на границе слоев Si : Er и n^+ -типа концентрация атомов Er резко изменяется. Это свидетельствует о том, что атомы Er в процессе выращивания слоя не сегрегируют. Их сегрегация подавляется, вероятно, из-за наличия в слое атомов кислорода в достаточно большом количестве, которые обеспечивают интенсивный захват атомов Er растущим слоем.

Проведенные исследования люминесцентных свойств эпитаксиальных кремниевых структур со слоями Si : Er : O показали, что их люминесцентные свойства

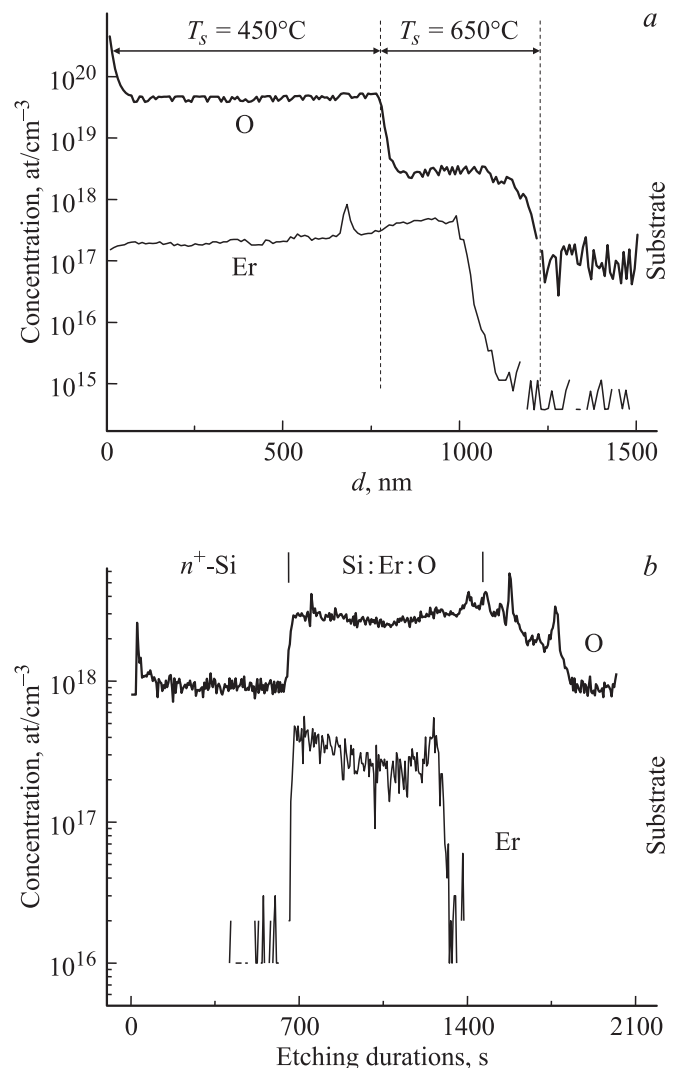


Рис. 2. ВИМС-профили распределения концентрации Er и O₂ в структуре с двумя слоями (*a*), выращенными при разных температурах, и в структуре (*b*) $n^+ - \text{Si} : \text{Er} : \text{O}_2 - p^+$ (подложка $p^+ - \text{Si}(100)$), выращенной при $T_s = 450^\circ\text{C}$.

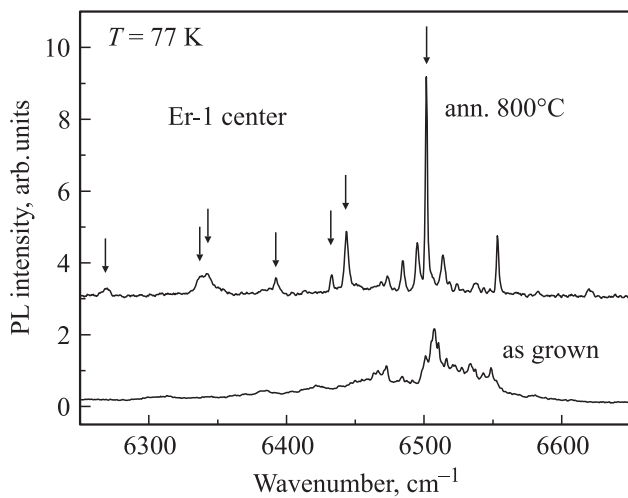


Рис. 3. Низкотемпературные спектры фотолуминесценции эпитаксиальной структуры Si-Si:Er:O, выращенной при $T_s = 400^\circ\text{C}$. На рисунке приведены спектры до и после отжига при температуре 800°C в течение 30 мин. Стрелками на рисунке указано положение линий фотолуминесценции эффективно излучающего центра иона Er^{3+} — центра Er-1.

непосредственно зависят от температуры роста и сильно видоизменяются в процессе послеростового отжига [10,12]. Тонкая структура спектров фото- и электролюминесценции с характерной серией линий выделенного оптически активного центра иона Er^{3+} , а именно, центра Er-1, наблюдается в слоях, выращенных при температуре 400°C и прошедших последующий отжиг при температуре 800°C в течение 30 мин [12]. Характерные спектры фотолуминесценции структуры, выращенной при температуре 400°C , до и после процедуры отжига приведены на рис. 3.

4. Заключение

В заключение отметим, что критическими факторами, которые обеспечивают низкотемпературный эпитаксиальный рост слоев кремния, солегированных атомами эрбия и кислорода, являются формирование атомарно чистой поверхности подложки перед ростом, отсутствие загрязнений в процессе осаждения слоев и лимитированное легирование атомами эрбия путем испарения его из кремниевого сублимирующего источника. Необходимая концентрация атомов кислорода ($\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в слоях Si:Er:O достигается, вероятно, за счет испарения из кремниевого источника и низкой ($\sim 400^\circ\text{C}$) температуры роста. Спектры фотолуминесценции с предельно узкими пиками на $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ от слоев Si:Er:O, выращенных при $T_s = 400^\circ\text{C}$ и отожженных при 800°C , обусловлены формированием в них эффективно излучающего центра иона Er^{3+} — центра Er-1.

Работа поддержана программами фундаментальных исследований ОФН РАН и Министерства образования и науки РФ (ГК 16.552.11.7007).

Список литературы

- [1] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2235 (1994).
- [2] J.L. Rogers, P.S. Andry, W.J. Varhue, E. Adams, M. Lavoie, P.B. Klein. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6241 (1995).
- [3] M. Markmann, E. Neufeld, A. Sticht, K. Brunner, G. Abstreiter, Ch. Buchal. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2584 (1999).
- [4] S. Scalse, G. Franzo, S. Mirabella, M. Re, A. Terrasi, F. Priolo, E. Rimini, C. Spinella, A. Carnera. *J. Appl. Phys.*, **88**, 4091 (2000).
- [5] G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, C. Spinella. *J. Appl. Phys.*, **81**, 2784 (1997).
- [6] Morito Matsuoka, Shunichi Tohno. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2751 (1995).
- [7] W.X. Ni, C.X. Du, K.B. Joellsson, G. Pozina, G.V. Hansson. *J. Luminescence*, **80**, 309 (1999).
- [8] Н.А. Соболев, Д.В. Денисов, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, Б.Я. Бер, А.П. Коварский, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.М. Устинов, Г.Э. Цырлин, Т.В. Котерева. *ФТТ*, **47** (1), 108 (2005).
- [9] R. Serna, E. Snoeks, G.N. van den Hoven, A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2644 (1994).
- [10] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.А. Толочасов, Г.Н. Горшенин, В.Ю. Чалков. *ПТЭ*, № 5, 137 (2001).
- [11] В.В. Постников, Р.Г. Логинова, М.И. Овсянников. *Кристаллография*, **10**, 585 (1965).
- [12] Д.В. Шенгуров, В.Ю. Чалков, С.А. Денисов, В.Г. Шенгуров, М.В. Степихова, Л.В. Красильникова, К.Е. Кудрявцев, В.Б. Шмагин, З.Ф. Красильник. *Тр. VII Междунар. конф. Кремний-2010* (Н.Новгород, Россия, 6-9 июля 2010) с. 103.

Редактор Т.А. Полянская

Low-temperature growth of epitaxial Si layers codoped with erbium and oxygen

D.V. Shengurov, V.Yu. Chalkov*, S.A. Denisov*, V.G. Shengurov*, M.V. Stepikhova, M.N. Drozdov, Z.F. Krasilnik

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences
603950 Nizhny Novgorod, Russia
* Lobachevsky Physicotechnical Research Institute,
State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract In this paper we demonstrate a technology and properties of Si structures doped with erbium and oxygen. The layers were deposited by molecular beam epitaxy (MBE) on (100)Si using a silicon sublimation source doped with Er. Before layers were grown the partial pressure of oxygen-containing gases in working volume of MBE system was less than $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. The oxygen concentration in Si films grown at 450°C was $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, erbium — $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Epitaxial Si layers codoped with erbium and oxygen had a good crystalline quality, and demonstrated effective photo- and electroluminescence signals with the dominance in the spectra of the optically active Er-1 center being formed during the annealing procedure at 800°C .