

УДК 621.315.592

©1995 г.

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ Si:Er. ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Обзор

Н.А.Соболев

Физико-технический институт им. А.В. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 16 ноября 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Дается обзор результатов по получению и исследованию светоизлучающего Si:Er. Обсуждаются особенности легирования кремния эрбием. Основное внимание уделено методам ионной имплантации, твердофазной эпитаксии, молекулярно-лучевой имплантации и диффузии, которые позволяют создавать высококачественные сильно легированные эрбием слои кремния. Приводятся и обсуждаются результаты исследования электрических, структурных и оптических свойств. Анализируется влияние примесных атомов и собственных точечных решеточных дефектов на процессы дефектообразования. Предложены пути развития дальнейших исследований Si:Er и структур на его основе.

Введение

Одна из актуальнейших задач полупроводниковой электроники заключается в разработке оптоэлектронных приборов, основанных на кремнии. Монокристаллический кремний является непрямозонным материалом, что препятствует получению эффективной межзонной излучательной рекомбинации. Один из путей создания светоизлучающих структур на кремнии заключается во введении в него редкоземельных элементов (РЗЭ). Люминесценция возникает за счет внутрицентровых переходов между спин-орбитально расщепленными $4f$ -состояниями, принадлежащими РЗЭ, находящимся в кристаллическом поле. Поскольку $4f$ -электроны хорошо экранируются внешними $5s$ - и $5p$ -электронами, то длина волны излучения слабо зависит как от материала кристаллической матрицы, в которую введены РЗЭ, так и от температуры. Применительно к кремнию наибольший интерес представляет примесь эрбия, так как в спектре люминесценции центра, содержащего трехзарядный ион эрбия, наблюдается узкая температурно-независимая линия на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимуму потерь и дисперсии в кварцевых волокнах. Это позволяет создавать оптоэлектронные приборы на основе Si:Er и использовать их в системах волоконно-оптических линий связи.

Впервые фотолюминесценция (ФЛ) электролюминесценция (ЭЛ) в Si:Er (при температуре 77 К) наблюдались в 1983 и 1985 гг. соответственно [1,2]. Систематическое исследование Si:Er началось менее пяти лет назад. Получено много экспериментальных результатов. В том числе продемонстрирована возможность получения ЭЛ при комнатной температуре [3,4]. Разумеется, при этом проводились исследования структурных, электронных и оптических свойств материала. Тем не менее приходится констатировать, что до настоящего времени не удалось определить целый ряд фундаментальных свойств для системы Si:Er (электронную структуру хотя бы одного содержащего Er центра, положение 4f-уровней относительно энергетических зон кристалла кремния и т. д.). Поэтому для решения проблемы создания оптоэлектронных приборов на основе Si:Er предстоит выполнить большой объем физико-технологических и теоретических исследований.

В данной работе предпринята попытка проанализировать имеющиеся в литературе результаты и выделить главные направления исследований.

1. Методы введения эрбия в кремний и активация светочувствительных центров

Согласно оценкам, выполненным в работе [5], для создания светодиодов, усилителей/модуляторов и лазеров на основе системы Si:Er концентрация оптически активных содержащих Er центров должна превышать значение 10^{18} см^{-3} . Поэтому значительные усилия при разработке технологических методов были направлены на достижение высокого содержания примеси эрбия в кремнии.

1.1. *Ионная имплантация.* Впервые ФЛ эрбия в кремнии наблюдалась в образцах, которые были изготовлены путем имплантации ионов ^{166}Er с энергией 350 кэВ при потоке $5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в высокоомный Si ($\rho \approx 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), выращенный методом бестигельной зонной плавки (FZ), и последующего отжига в газовой смеси $92\% \text{N}_2 + 8\% \text{H}_2$ при температуре 750°C в течение 15 мин [1].

В качестве источника ионов эрбия используются высокочистые металл или его хлорид. Обычно имплантируется изотоп ^{166}Er при комнатной температуре. Энергия ионов изменяется в диапазоне от нескольких сотен кэВ до нескольких МэВ [1,3,6-20]. Облучение ионами с несколькими значениями энергии, лежащими в диапазоне 0.2-5.25 МэВ, позволяет получить светоизлучающий слой толщиной порядка 2 мкм с практически постоянной концентрацией атомов эрбия [11,12,16]. Доза имплантации варьируется в широком диапазоне $10^{10} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [9,11].

На зависимости интенсивности ФЛ от концентрации эрбиевых атомов наблюдается линейный рост, насыщение и спад. Типичная зависимость приведена на рис. 1 [15]. Уменьшение интенсивности ФЛ связывают с процессами дефектообразования, приводящими к уменьшению концентрации оптически активных, содержащих Er центров и к появлению каналов безызлучательной рекомбинации.

Для устранения радиационных повреждений и активации имплантируемой примеси используются отжижки (обычные отжижки с термическим нагревом, быстрые термические отжижки с использованием гало-

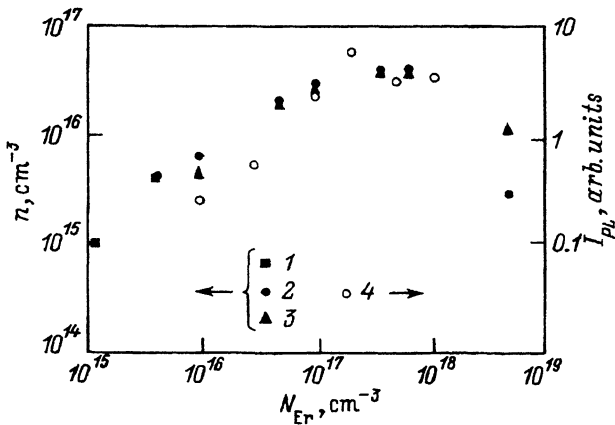


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда n (1-3) и интенсивности фотолюминесценции I_{PL} (4) на длине волны 1.54 мкм от концентрации имплантируемого эрбия N_{Er} [13]. Данные по концентрации носителей заряда получены: 1 — из $C-V$ -профилей, 2 — по сопротивлению растекания, 3 — из эффекта Холла.

генных ламп или лазерного луча) в широком температурном интервале ($750 \div 1350^\circ C$) в течение сравнительно непродолжительного времени (как правило не более часа). Среда отжига — вакуум, сухой азот или его смесь с водородом, хлорсодержащая атмосфера, кислород, аргон.

В работах [2,12,18,20] исследовано влияние условий отжига на интенсивность пика ФЛ на длине волны 1.54 мкм. На рис. 2 из работы [12] приведена зависимость интенсивности ФЛ от температуры отжига кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si), и кремния, полученного методом бестигельной зонно плавки (FZ-Si). Появление максимума на зависимости для Cz-Si авторы объяснили следующим образом. При низких температурах отжига свет излучают комплексы, в состав которых входят ионы эрбия и собственные точечные дефекты, образовавшиеся в результате ионной имплантации. При увеличении темпе-

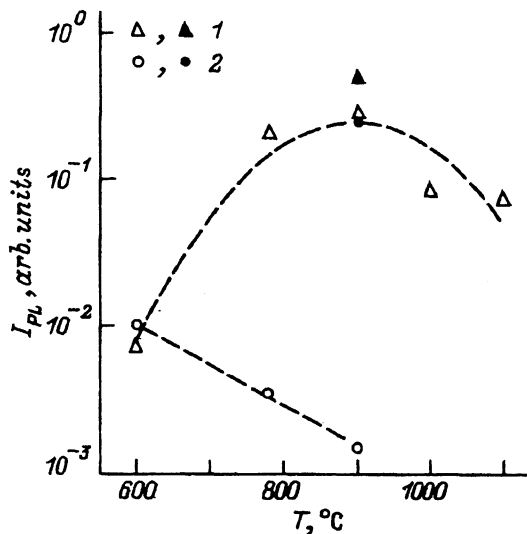


Рис. 2. Зависимость интенсивности фотолюминесценции эрбия при 4.2 К в кремнии от температуры отжига [12]. Время отжига 30 мин. Эрбий имплантировался при комнатной температуре с энергией 5.25 МэВ. Концентрация в максимуме составляла 10^{18} см^{-3} . Черными значками показаны данные для образцов, в которые дополнительно имплантировался кислород в концентрации 10^{18} см^{-3} . Кремний выращен методами: 1 — Чохральского, 2 — бестигельной зонной плавки.

ратуры отжига имплантационные дефекты отжигаются, но образуются новые комплексы, в состав которых кроме ионов эрбия входят другие примеси, например кислород или углерод, содержащийся в Cz-Si в достаточной концентрации. Эти комплексы характеризуются большей оптической активностью. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдается после отжига при 900 °С, что совпадает с результатами, полученными в [2,20]. При больших температурах отжига концентрация оптически активных центров уменьшается из-за диссоциации примесных комплексов на основе Er или увеличения их размеров [12]. Уменьшение интенсивности ФЛ в FZ-Si при 900 °С объясняется значительно меньшей концентрацией кислорода и углерода в этом материале по сравнению с Cz-Si.

В работе [20] при исследовании влияния атмосферы отжига на интенсивность ФЛ было показано, что интенсивность увеличивается в ряду кислород-аргон-(хлорсодержащая атмосфера). Эффективность использования хлорсодержащей атмосферы авторы объясняют геттерированием нежелательных примесей и имеющихся структурных дефектов и управлением в процессе отжига процессом генерации избыточных собственных точечных дефектов, участвующих в формировании как оптически активных центров, содержащих Er, так и центров, ответственных за процессы безызлучательной рекомбинации. При увеличении концентрации хлорсодержащего компонента в газовой смеси наблюдались увеличение интенсивности ФЛ и последующий спад. Появление максимума, по-видимому, наблюдается при концентрации хлорсодержащего компонента, позволяющей предотвратить пересыщение кремния неравновесными собственными дефектами.

При исследовании влияния метода получения исходного материала на интенсивность ФЛ в [10] было обнаружено, что она возрастает в последовательности: (кремний, выращенный методом газофазного осаждения (CVD-Si))-FZ-Si-Cz-Si. Авторы связали это с разным содержанием кислорода (менее 10^{15} , $10^{15} \div 10^{17}$, 10^{18} см⁻³ соответственно). Для проверки этой гипотезы была проведена имплантация кислорода в CVD-структуры, и наблюдалось увеличение интенсивности ФЛ на порядок величины. Кроме того, в процессе отжига происходило перераспределение атомов эрбия и кислорода, приводящее к формированию идентичных по форме концентрационных профилей. Таким образом, в работе [10] впервые было показано, что введение кислорода позволяет увеличить интенсивность люминесценции, а также была высказана гипотеза, что оптически активные центры представляют собой комплексы, содержащие атомы эрбия и кислорода. Увеличение интенсивности ФЛ после имплантации кислорода и отжига наблюдалось также в FZ-Si (рис. 2).

Результаты исследования влияния совместной имплантации эрбия и различных примесей в кремнии на интенсивность ФЛ приведены на рис. 3 из работы [12]. Введение бора, углерода, азота и фтора приводит к увеличению интенсивности. Увеличение сигнала ФЛ при введении C, N, O и F авторы связали с их большей электроотрицательностью по сравнению с атомами кремния и, следовательно, притяжением отрицательного заряда, что способствует переходу иона Er^{2+} в оптически активное состояние Er^{3+} . Наблюдавшееся увеличение интенсивности ФЛ в *p*-Si по сравнению с *n*-Si до сих пор не нашло достаточно убедительного объяснения.

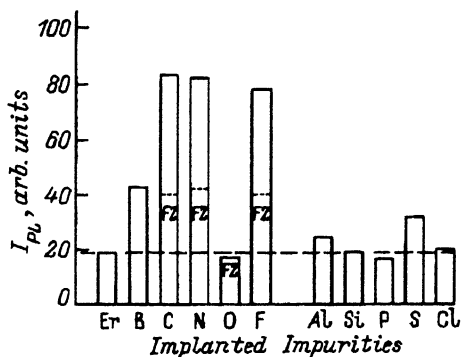


Рис. 3. Влияние имплантации эрбия вместе с другими примесными атомами на интенсивность фотолуминесценции I_{PL} в Cz-Si и FZ-Si [12].

Более детальное исследование процесса совместной имплантации эрбия с кислородом и углеродом было выполнено в работе [16]. Для того чтобы увеличить концентрацию вводимых атомов и одновременно предотвратить аморфизацию кремния, имплантация проводилась при повышенной температуре подложки. Для активации оптически активных центров и отжига дефектов использовался быстрый термический отжиг в атмосфере азота при $800 \div 1000^\circ\text{C}$ в течение $5 \div 300$ с. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдалась после отжига при 900°C в течение 30 с. При введении углерода наблюдались улучшение дефектной структуры и увеличение интенсивности ФЛ по сравнению с имплантацией кислорода.

1.2. *Твердофазная эпитаксия.* Имплантация примеси с высокой концентрацией, приводящей к созданию аморфного слоя полупроводника, и последующий относительно низкотемпературный отжиг приводят к перекристаллизации аморфного слоя и к формированию монокристаллического слоя по механизму твердофазной эпитаксии (ТФЭ). Первые работы [9,13] по ТФЭ в системе Si:Er показали принципиальную возможность получения бездефектных слоев, но толщина их была чрезвычайно малой.

Первые структуры, изготовленные с помощью метода твердофазной эпитаксии, на которых удалось наблюдать эффект ФЛ при 77 К, были получены в работе [21]. Аморфный слой толщиной $140 \div 160$ нм был создан при имплантации эрбия с энергией 250 кэВ дозой $4 \cdot 10^{14}$ см⁻² в монокристаллическую подложку, охлажденную до 77 К. Рекристаллизация этого слоя во время быстрого термического отжига в потоке аргона приводила к получению достаточно совершенных монокристаллических слоев, если концентрация вводимого эрбия была ниже критического уровня. Было обнаружено, что значение критической концентрации Er уменьшается с ростом температуры отжига от $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{20}$ см⁻³ при 600°C до $(6 \pm 2) \cdot 10^{19}$ см⁻³ при 900°C .

Дальнейшее развитие метод ТФЭ получил в работах [4,22-25]. Авторы работы [22] обнаружили, что взаимодействие эрбия с кислородом позволяет управлять процессами сегрегации и захвата атомов эрбия на движущейся границе раздела аморфного и монокристаллического кремния во время процесса перекристаллизации. Поэтому для создания аморфного слоя использовалась совместная имплантация ионов эрбия и кислорода. Для того чтобы получить равномерную концен-

трацию на уровне 10^{19} см⁻³, ионы эрбия имплантировались с несколькими энергиями, лежащими в диапазоне $0.5 \div 5$ МэВ, при 77 К в образцы Cz-Si и FZ-Si *n*-типа проводимости. Постоянный концентрационный профиль на уровне 10^{20} см⁻³ формировался при имплантации кислорода с несколькими энергиями из диапазона $0.15 \div 1.4$ МэВ. Перекристаллизация происходила в процессе обычного термического отжига в вакууме при 620 °С в течение 3 ч. Для активации оптически активных центров использовался быстрый термический отжиг в потоке азота при 900 °С в течение 30 с. Концентрация эрбия и кислорода сохранялась на уровне значений, введенных при имплантации. Как показали электронно-микроскопические исследования, в результате происходит образование высококачественного слоя толщиной порядка 2 мкм. В изготовленных структурах наблюдались ФЛ и электролюминесценция (ЭЛ) при комнатной температуре [4].

1.3. *Молекулярно-лучевая эпитаксия.* Впервые ЭЛ эрбия в кремнии (при 77 К) наблюдалась в образцах, которые были изготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2]. Использовалась разновидность метода, когда в процессе выращивания эпитаксиального слоя кремния одновременно осуществлялась имплантация ионов эрбия с энергией 20 кэВ. Результирующая концентрация равнялась $5.6 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Скорость роста составляла 1 мкм/ч. Нелегированные эпитаксиальные слои характеризовались проводимостью *n*-типа, тогда как содержащие эрбий слои были *p*-типа. После отжига при 900 °С в течение 30 мин концентрация дырок в слое Si:Er составляла 10^{18} см⁻³.

В работе [26] для получения слоя Si:Er использовалась другая разновидность метода, когда легированные эпитаксиальные слои получались при одновременном испарении кремния и металлического эрбия. Температура роста поддерживалась постоянной и равной 500 °С или 700 °С. В отличие от результатов работы [2] нелегированные эпитаксиальные слои были *p*-типа проводимости и характеризовались концентрацией дырок $8 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Увеличение температуры источника эрбия от 800 до 1200 °С приводило к росту концентрации эрбия от 10^{18} см⁻³ до 10^{22} см⁻³. При этом скорость введения эрбия не зависела от температуры подложки. Для активации оптически активных центров использовался отжиг при различных температурно-временных режимах. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдалась при концентрации эрбия порядка 10^{18} см⁻³.

Имплантация кислорода в слой, выращенный методом МЛЭ, в отличие от слоев Si:Er, полученных методом ионной имплантации, приводила к существенному увеличению интенсивности ФЛ только при температурах измерения выше 77 К [26]. Этот эффект авторы связывают с подавлением каналов безызлучательной рекомбинации.

В работе [2] была продемонстрирована возможность введения кислорода в эпитаксиальный слой непосредственно в процессе роста. С этой целью в ростовую камеру был введен капилляр, обеспечивающий легирование кислородом и позволяющий сохранить высокий уровень вакуума в системе. Были выращены образцы, содержащие 10^{18} см⁻³ эрбия и 10^{19} см⁻³ кислорода. Интенсивность ФЛ при 77 К в образцах Si:Er:O, выращенных методом МЛЭ, на порядок превышала интенсивность ФЛ в образцах, полученных имплантацией эрбия.

1.4. *Диффузия.* Возможность использования диффузионного метода для создания светоизлучающих структур Si:Er была продемонстрирована в работе [28]. Источником эрбиевой примеси служили поверхностные пленки содержащие оксид или хлорид эрбия. Примесь эрбия вводилась при $1100 \div 1250^\circ\text{C}$ в течение $0.25 \div 36$ ч. Использование пленок с разным содержанием эрбия позволяет изменять поверхностную концентрацию в диапазоне $10^{19} \div 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Низкие значения интенсивности ФЛ, наблюдаемой при 4.2 К, по-видимому, связаны с образованием дефектов, являющихся каналами безызлучательной рекомбинации. Необходимо отметить, что при разработке диффузионного метода основные трудности возникают из-за высокой химической активности эрбия, его способности взаимодействовать с технологической оснасткой, газовой атмосферой, а также склонности к образованию комплексов с различными химическими элементами, содержащимися в пленке-источнике.

В заключение этого раздела отметим следующие моменты. В настоящее время для формирования слоев Si:Er разрабатывается целый ряд новых методов, таких как ускоренное плазмой химическое газофазное осаждение [29], магнетронное распыление [30], лазерное легирование [31,32]. По-видимому, стоит упомянуть работу [33], в которой методом МЛЭ при парциальном давлении кислорода $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. была выращена пленка кремния, содержащая 10 ат% кислорода. Эта пленка представляет собой широкозонный полупроводник. После имплантации эрбия в пленку и отжига при 700°C наблюдалась ФЛ при комнатной температуре с максимумом на длине волны 1.54 мкм.

2. Электронные свойства

Интерес к исследованию электрически активных центров обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, возможностью использования для исследования поведения эрбия в кремнии наиболее чувствительных электрических методов. Во-вторых, целым рядом авторов высказывалась гипотеза о возможности возбуждения $f-f$ -переходов за счет безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар на уровнях, расположенных в запрещенной зоне кремния и принадлежащих редкоземельному центру, и передачи выделяемой энергии f -электронам редкоземельного центра через оже-механизм [34].

Ионная имплантация и последующий отжиг при температурах ниже 1000°C приводят к созданию донорных центров [8,11]. Форма профиля и положение максимума в распределении центров, измеренные методами вольт-фарадных характеристик, сопротивления растекания и эффекта Холла при комнатной температуре, идентичны соответствующим параметрам концентрационного профиля имплантированных атомов эрбия, определенного с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Одинаковый характер концентрационных профилей позволяет считать, что донорные центры включают в свой состав атомы эрбия. Концентрация донорных центров зависит от способа получения и типа проводимости исходного кристалла: она возрастает в последовательности FZ- n -Si, FZ- p -Si, Cz- n -Si и Cz- p -Si [11]. Причем это различие практически не зависит от концентрации мелких легирующих примесей (бора и фосфора) и концентрации радиационных дефектов

[8]. При введении эрбия в n -Si разница между полной концентрацией атомов эрбия и концентрацией донорных центров может достигать одного порядка. В настоящее время не существует объяснения зависимости концентрации донорных центров от типа проводимости исходных кристаллов кремния.

Обычно температура постимплантационного отжига не превышает 1000°C . В работе [8] наблюдалось, что увеличение температуры отжига выше 1000°C сопровождается формированием слоев p -типа проводимости. Поскольку для достижения максимальной интенсивности люминесценции оптимальная температура составляет примерно 900°C , в дальнейшем будут рассмотрены результаты, полученные при температурах отжига имплантационных слоев ниже 1000°C .

Пространственное распределение эрбиевых центров в n -Si, измеренное методом переходной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в емкостном и токовом режимах, соответствует профилю донорных центров, определенному из вольт-фарадных зависимостей. Однако разница в концентрациях может достигать 15 раз [8]. Это различие в работе [11] связывают с формированием скрытого компенсированного слоя, который изгибает зоны в окрестности примесных атомов и препятствует полному заполнению центров свободными электронами. В [8] был выявлен доминирующий центр с энергией активации процесса термической эмиссии электронов с него в зону проводимости порядка 0.266 эВ и сечением захвата электронов $2.5 \cdot 10^{-13}\text{ см}^2$. В работе [11] наблюдалось образование в верхней половине запрещенной зоны девяти дискретных уровней с энергиями активации в эВ: 0.06, 0.09, 0.14, 0.18, 0.27, 0.31, 0.32 и 0.48. Энергию девятого, наиболее мелкого, уровня $E(S)$ определить не удалось. Уровень $E(0.18)$ наблюдался только в FZ-Si. Идентификация большого количества уровней в [11] объясняет наличие сильного и непрерывного фона в DLTS-спектре работы [8]. Для уровней $E(0.06)$ и $E(S)$ наблюдался связанный с эффектом Пула-Френкеля рост скорости термической эмиссии электронов при увеличении прикладываемого электрического поля [11]. Это свидетельствует о том, что оба центра являются донорами. Измерение температурной зависимости концентрации электронов, определявшейся из вольт-фарадных характеристик, выявило образование при имплантации эрбия двух донорных уровней с энергиями ионизации $E_c - 0.06$ и $E_c - 0.17\text{ эВ}$ [11]. Эnergии энергий, определенные при измерении вольт-фарадных характеристик, соответствуют равновесному положению уровней относительно два зоны проводимости. В случае DLTS-измерений энергия активации кроме равновесного значения энергии ионизации может включать высоту дополнительного барьера для эмиссии или захвата носителей заряда. Поэтому авторам не удалось установить, какие пики в спектре DLTS соответствуют двум донорным уровням, определенным из температурной зависимости концентрации электронов. Отсутствие сигнала DLTS в p -Si после имплантации эрбия объяснялось изгибом зон в окрестности дефектов [11].

Увеличение вводимой концентрации атомов эрбия до значений $\approx 2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ сопровождается линейным ростом концентрации донорных центров (рис. 1).

Совместная имплантация эрбия с кислородом или углеродом приводит к увеличению концентрации донорных центров. Зависимости

Рис. 4. Зависимость измеренной методом сопротивления растекания концентрации донорных центров N_{Er}^{max} от концентрации имплантируемого кислорода N_O [16]. Эрбий с энергией 5 МэВ имплантировался с разными дозами в единицах $см^{-2}$: 1 — $4 \cdot 10^{13}$, 2 — $2 \cdot 10^{14}$, 3 — 10^{15} , 4 — $6 \cdot 10^{15}$. Стрелками указаны значения концентрации донорных центров в образцах без имплантации кислорода.

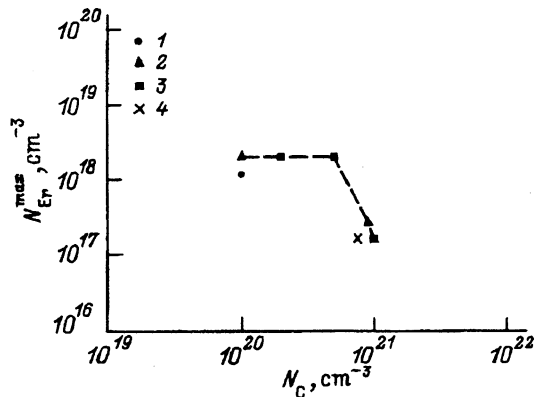
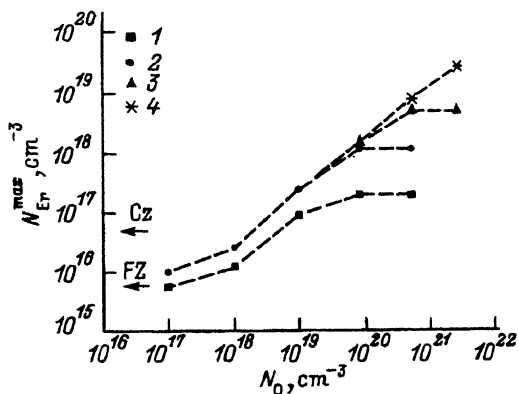


Рис. 5. Зависимость измеренной методом сопротивления растекания концентрации донорных центров N_{Er}^{max} от концентрации имплантируемого углерода N_C [16]. Величина дозы в единицах $см^{-2}$: 1 — $2 \cdot 10^{14}$, 2 — 10^{15} , 3 — $1.3 \cdot 10^{15}$, 4 — $6 \cdot 10^{15}$.

концентрации центров от количества вводимой примеси приведены на рис. 4 и 5 [16]. Максимальная достигнутая концентрация донорных центров составила $2 \cdot 10^{19} см^{-3}$ и $2 \cdot 10^{18} см^{-3}$ при совместной имплантации эрбия с кислородом и углеродом соответственно. Различный характер приведенных дозовых зависимостей при формировании донорных центров обусловлен особенностями как квазихимических реакций, протекающих при взаимодействии примесных точечных дефектов, так и процессами образования сопутствующих структурных дефектов (см. разд. 3.1). Наблюдавшееся в работе [11] увеличение концентрации донорных центров при имплантации эрбия в Cz-Si по сравнению с FZ-Si, по-видимому, также обусловлено различным содержанием кислорода в исходных кристаллах.

При изготовлении Si:Er методом ТФЭ наблюдается образование донорных центров. Их максимальная концентрация ($8 \cdot 10^{18} см^{-3}$) достигается при использовании совместной имплантации эрбия и кислорода для получения аморфного слоя [4,22]. Концентрация центров измерялась методом сопротивления растекания.

Изготовление слоев методом МЛЭ сопровождается введением акцепторных центров [2,36,27]. Температурная зависимость проводимости [26] и эффект Холла [27] использовались для определения концентрации центров. Максимальная концентрация акцепторных центров достигала значений $10^{16} см^{-3}$ [26]. Однако авторам не удалось выявить ни мелко-, ни глубокого содержащего Er центра.

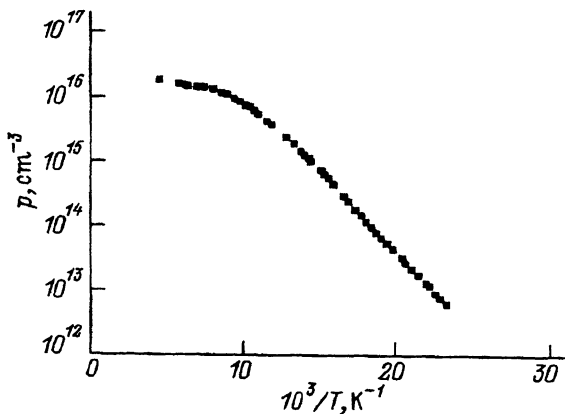


Рис. 6. Температурная зависимость средней концентрации носителей заряда p в легированном слое с дырочной проводимостью, образовавшемся после диффузии эрбия в n -Si при $1250^\circ C$ в течение 10 ч в потоке аргона [37]. После диффузии поверхностный слой образца был удален до глубины, на которой концентрация акцепторных центров составляла $8 \cdot 10^{16} cm^{-3}$. Энергия активации соответствует значению $E_v + 0.045$ эВ.

Введение эрбия методом диффузии при температурах выше $1100^\circ C$ приводит к образованию акцепторных центров [28,35–38]. Концентрация центров в значительной степени определяется типом и концентрацией генерируемых в процессе термообработки неравновесных собственных точечных дефектов. Разница в концентрациях при одинаковых температурно-временных режимах может достигать 2 порядков величины (см. разд. 3.3). Максимальная концентрация акцепторных центров, измеренная методом дифференциальной проводимости, составила $3 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ [28]. Исследование центров в диффузионном p -слое с помощью емкостного метода DLTS в диапазоне температур $77 \div 300$ К не выявило наличия глубоких уровней [28]. Это может быть связано с возникновением в окрестности дефектов потенциальных барьеров, препятствующих выявлению электрически активных центров.

Измерение эффекта Холла в интервале температур $10 \div 300$ К показало, что в результате диффузии эрбия в кремнии формируются мелкие акцепторные центры с энергией ионизации порядка $E_v + 45$ мэВ, что весьма близко к энергии ионизации мелких акцепторных состояний, принадлежащих замещающим атомам бора из той же группы Периодической системы элементов [37]. Типичная температурная зависимость концентрации дырок приведена на рис. 6. Величина энергии ионизации не зависит от типа проводимости исходного образца кремния, в который вводилась примесь эрбия. Зависимость концентрации акцепторных центров от типа и концентрации генерируемых при термообработке избыточных собственных точечных дефектов и величина энергии ионизации этих центров позволили авторам [37] предположить, что указанные акцепторные состояния принадлежат замещающим примесным атомам эрбия Er_s . В таком случае концентрация акцепторных центров контролируется следующими квазихимическими реакциями:



где Er_i обозначает электрически неактивный атом эрбия, находящийся в межузельном положении, V — вакансия, Si_i — собственный межузельный атом.

Вопрос об участии электрически активного, содержащего Er центра в процессе возбуждения иона Er^{3+} до сих пор остается открытым. Как уже отмечалось в разд. 1.1, при определенных условиях формирования

Si: Er может наблюдаться линейная зависимость между концентрацией донорных центров и интенсивностью ФЛ (рис. 1). В то же время в работе [15] было продемонстрировано отсутствие прямой зависимости между ними. Этот вывод был сделан на основании следующих двух экспериментов. В первом эксперименте после имплантации эрбия с одинаковой дозой в Cz-Si и FZ-Si отношение концентраций донорных центров не превышало трех, а интенсивности ФЛ отличались более чем в 30 раз. Во втором эксперименте изменение условий отжига в процессе совместной имплантации эрбия и кислорода в FZ-Si приводило к формированию доминирующих центров с разными концентрацией и характером их электрической активности (донорный или акцепторный), но практически не влияло на интенсивность ФЛ. Приведенные данные свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований, которые позволили бы идентифицировать содержащие Er электрически активные центры и выявить их роль в процессе возбуждения эрбиевого иона.

3. Структурные свойства

3.1. *Структурные дефекты.* С помощью электронно-микроскопических исследований в слоях Si: Er были идентифицированы преципитаты эрбия, двойники, линии скольжения, дислокации и выделения второй фазы. Наиболее часто встречающимися дефектами являются эрбиевые преципитаты. Их образование наблюдалось в образцах, изготовленных с помощью методов ионной имплантации, ТФЭ, МЛЭ и диффузии в широком диапазоне температур $600 \div 1250$ °C [13,22,26].

Обычно при ионной имплантации легирующих примесей из III и V групп Периодической таблицы основным видом образующихся в кремнии структурных дефектов являются дислокационные петли, дефекты упаковки и, в случае высокой концентрации кислорода, так называемые [311]-дефекты. В случае эрбия процесс имплантации сопровождается образованием его преципитатов. В [13] было проведено их детальное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Преципитаты имеют форму пластин (platelet) с диаметром порядка $10 \div 30$ нм и толщиной около 1 нм и по структуре аналогичны соединению $ErSi_2$. Пороговая концентрация эрбия, когда начинается преципитация, составляет величину порядка $(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температуре отжига 900 °C как для Cz-Si, так и для FZ-Si. Величина этого порога слабо зависит от энергии имплантируемых ионов. При увеличении дозы наблюдается линейный рост плотности преципитатов, которая достигает значений около $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при концентрации имплантируемого эрбия приблизительно $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Продолжительность времени отжига слабо влияет на изменение микроструктуры преципитатов. Энергия активации для зарождения преципитатов эрбия, согласно [3], составляет 1.57 эВ и практически совпадает со значением, вычисленным в [39], для преципитации кислорода в кремнии.

Основным видом структурных дефектов, наблюдаемых с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ), при совместной имплантации эрбия и кислорода также являются преципитаты эрбия [16]. Однако образование преципитатов не препятствует увеличению

концентрации вводимого кислорода (рис. 4). Наблюдаемое насыщение концентрации донорных центров при увеличении концентрации кислорода авторы связывают с образованием преципитатов кислорода. Однако экспериментального подтверждения этой гипотезы не приводится.

Соимплантация эрбия с углеродом сопровождается возникновением линий скольжения и дислокационных петель, т. е. приводит к получению менее дефектных слоев, чем при соимплантации с кислородом [16]. Образование преципитатов эрбия не наблюдалось. При увеличении концентрации углерода до значений порядка 10^{20} см^{-3} и $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдались, соответственно, насыщение и спад в концентрации электрически активных центров (рис. 5). Авторы полагают, что такая зависимость обусловлена процессами образования углеродных кластеров, преципитатов SiC и (или) других дефектов, содержащих углерод.

Необходимо отметить, что в работе [13] при увеличении дозы имплантируемых ионов наблюдалось насыщение сигнала ФЛ при концентрации эрбия, недостаточных для начала преципитации (рис. 1). Это, по-видимому, свидетельствует о появлении более мелких дефектов, являющихся достаточно эффективными каналами безызлучательной рекомбинации. Альтернативное объяснение может заключаться в формировании новых, содержащих Er центров с меньшей излучательной способностью. Их образование возможно начинается, когда концентрация эрбия превышает концентрацию кислорода с исходном кристалле кремния.

Процесс сегрегации эрбия во время ТФЭ может приводить к образованию преципитатов и еще более крупных дефектов-двойников [13]. Оптимизация условий ТФЭ (см. разд. 1.2) позволяет предотвращать их образование и получать высококачественные винтовые дислокации [23].

Исследования с помощью ТЕМ показали, что увеличение концентрации эрбия в МЛЭ-слое выше значения 10^{18} см^{-3} приводит к образованию преципитатов ErSi_2 [26]. По мнению авторов, именно преципитаты ответственны за наблюдаемое при этом уменьшение интенсивности ФЛ. При увеличении концентрации выше 10^{19} см^{-3} начинаются процессы силицидообразования, которые препятствуют росту монокристаллических слоев Si:Er.

Измерение обратного резерфордского рассеяния (RBS) в режиме каналирования в слоях Si:Er, изготовленных с помощью методов ионной имплантации, ТФЭ или МЛЭ, показали, что атомы эрбия занимают преимущественно межузельные положения в решетке кремния [10,21,27].

В заключение этого раздела отметим, что для получения более полной картины процессов дефектообразования при формировании слоев Si:Er представляется полезным привлечение дифракционных методов.

3.2. Локальное окружение оптически активного эрбия. Микроскопическая структура эрбиевых центров исследовалась методом EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) в работе [14]. Измерялось поглощение рентгеновских лучей L -оболочкой эрбиевых атомов в Cz-Si и FZ-Si и в соединениях ErSi_2 и Er_2O_3 . Анализ амплитудой зависимости спектра, полученного после соответствующей обработки EXAFS-данных (фурье-преобразования, фильтрации и обратного преобразования), позволяет идентифицировать тип и число ближайших атомов,

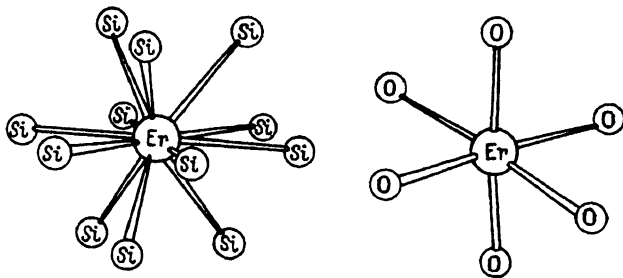


Рис. 7. Схематическое изображение первой координационной сферы окружающей ионы эрбия в FZ-Si (слева, оптически неактивное состояние) и Cz-Si (справа, оптически активное состояние) [14].

окружающих поглощающий рентгеновские лучи атом эрбия. В Cz-Si, как и в Er_2O_3 , ими оказались 6 атомов кислорода. В FZ-Si, как и в ErSi_2 , это — 12 атомов кремния. На рис. 7 изображена локальная структура содержащих Er центров в FZ-Si и Cz-Si. Из частотной информации преобразованного спектра было определено среднее расстояние между поглощающими атомами эрбия и ближайшими соседями: 0.225 нм для Er-O и 0.30 нм для Er-Si. В образцах Cz-Si:Er и Er_2O_3 наблюдалась ФЛ, а в FZ-Si:Er и ErSi_2 ФЛ отсутствовала. Сравнение данных EXAFS и ФЛ свидетельствует о том, что локальное окружение атомов эрбия определяет их оптическую активность.

3.3. Диффузия эрбия. Диффузия эрбия в кремнии исследовалась в структурах, в которые эрбий вводился методами диффузии из поверхностного источника [28,35,36] и ионной имплантации [3]. Для определения коэффициента диффузии использовались данные, полученные с помощью методов Фуллера [35], нейтронно-активационного анализа [36], масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) и TEM [3], RBS и дифференциальной проводимости [28]. На рис. 8 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии. Экспериментальные значения коэффициента диффузии, характеризующие поведение полной концен-

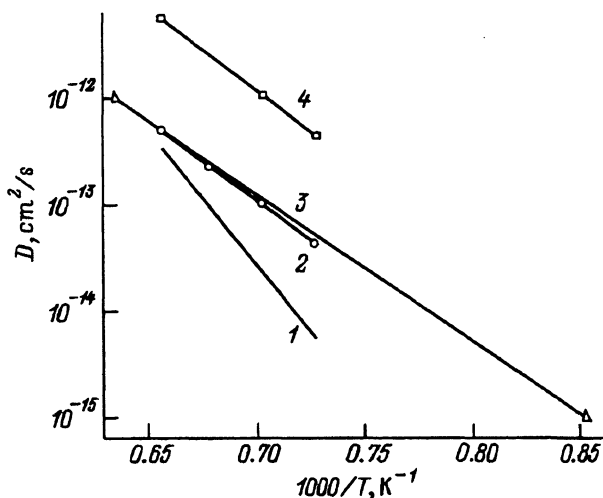


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента диффузии эрбия в кремнии D ; данные из работ: 1 — [35], 2 — [36], 3 — [3], 4 — [28].

трации атомов эрбия (кривые 2 и 3), практически не зависят от условий введения примеси. Разница в значениях коэффициента диффузии эрбия в электрически активном состоянии (кривые 1 и 4) достигает 2 порядков величины. Существенное отличие в значении энергии активации, наблюдавшейся в работе [35] — 4.96 эВ, по сравнению со значением (2.9 ± 0.2) эВ [3,28,36] может быть обусловлено процессами образования структурных дефектов, происходящими во время диффузии. В пользу такого объяснения свидетельствует целый ряд аномальных эффектов, которые наблюдались при отжиге Si:Er. В работе [3] после имплантации эрбия (с энергией 5.25 МэВ и концентрацией в максимуме $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³) и отжига при 1300 °С в течение 1 ч вместо уширения концентрационного профиля наблюдалось его сужение. В данном случае образовавшиеся преципитаты эрбия проявили себя в качестве стоков для диффундирующих атомов. В работе [9] после имплантации эрбия (с энергией 330 кэВ и дозой $3 \cdot 10^{13}$ см⁻²) и отжига при 850 °С в течение 15 с наблюдалось формирование двугорбого концентрационного профиля. При увеличении энергии ионов расстояние между максимумами возрастало. Формирование такого профиля было обусловлено введением структурных дефектов разного типа, доминирующих в разных областях кристаллов.

Влияние генерирующих при термообработке избыточных собственных точечных дефектов на поведение электрически активных атомов эрбия исследовалось в работе [38]. Для генерации неравновесных собственных дефектов отжиг проводился в потоке аргона или кислорода, поскольку известно [40], что термообработка в инертной атмосфере приводит к пересыщению кремния вакансиями, а в окислительной — собственными межузельными атомами. Для предотвращения влияния атмосферы отжига часть поверхности структур Si:Er защищалась пленкой нитрида кремния. Во время отжига в инертной атмосфере наблюдалось увеличение как глубины проникновения (глубины залегания *p-n*-перехода), так и концентрации электрически активных атомов эрбия под незащищенной поверхностью по сравнению с защи-

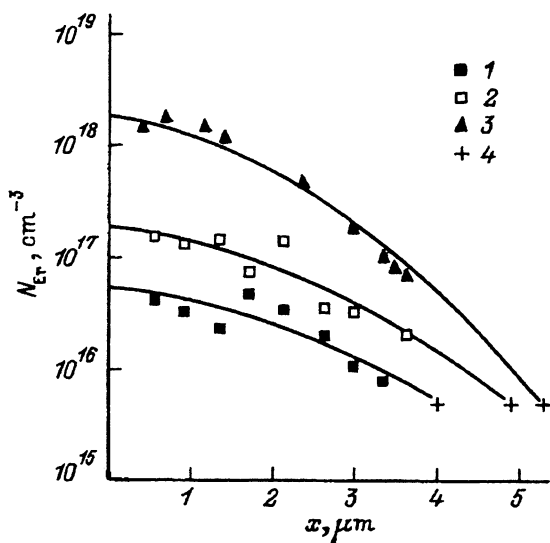


Рис. 9. Концентрационные профили эрбия, измеренные методом дифференциальной проводимости после отжига при 1200 °С в течение 3 ч в кислороде (1, 2) и арго-не (2, 3) [38]. Данные приведены для областей, расположенных под пленкой (2) и без пленки нитрида кремния на поверхности образца (1, 3). Глубина *p-n*-перехода (4) определялась методом декорирования косого шлифа.

шенной поверхностью. При отжиге в окислительной атмосфере наблюдалось уменьшение глубины проникновения и концентрации под незащищенной поверхностью по сравнению с защищенной. Типичные концентрационные профили приведены на рис. 9. В результате исследований было установлено, что изменение концентрации электрически активных эрбиевых центров определяется типом и концентрацией избыточных собственных точечных дефектов, генерируемых при термообработке. В то же время изменение глубины проникновения связано с изменением концентрации электрически активных атомов эрбия. По предварительным оценкам, избыточные собственные точечные дефекты не оказывают существенного влияния на величину эффективного коэффициента диффузии электрически активных атомов эрбия.

Высокая реакционная способность эрбия была продемонстрирована в работе [3]. После напыления эрбия на поверхность кремниевой пластины был проведен отжиг в различных средах (вакуум, воздух и азот) при температурах $450 \div 650^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч. С помощью дифракции рентгеновских лучей удалось идентифицировать образование новых фаз эрбия: Er_3Si_5 , Er_2O_3 и ErN . Отметим, что из трех вышеуказанных соединений только Er_2O_3 проявляет люминесцентные свойства на длине волны 1.54 мкм, хотя форма спектра отличается от формы для монокристаллического Si:Er. Формирование соединений эрбия с другими элементами может также оказать влияние на процессы диффузии эрбия в кремнии.

Исследование взаимодействия атомов эрбия с кремнием требует одновременного изучения как диффузии, так и растворимости. Согласно оценке, сделанной в работе [3], равновесная растворимость эрбия при 1300°C в монокристаллическом кремнии составляет примерно 10^{16} см^{-3} . Эта оценка была получена, исходя из предположения, что равновесные концентрации точечных дефектов в имплантированном эрбием кремнии достигаются после отжига при температуре 1300°C в течение 1 ч. В качестве равновесной растворимости было принято значение в «плоской» части концентрационных профилей эрбия, измеренных SIMS-методом.

В заключение этого раздела можно отметить, что эрбий относится к так называемым медленно диффундирующим примесям. Механизм диффузии эрбия в кремнии в настоящее время не определен. Модель диффузии должна учитывать наличие по крайней мере двух (электрически активного и неактивного) состояния эрбия. Кроме того, структурные дефекты могут оказывать заметное влияние на процессы перераспределения атомов эрбия.

4. Оптические свойства

4.1. *Симметрия оптически активных центров.* Кристаллическое поле, создаваемое окружающими атомами, определяет характер расщепления уровней эрбия. Сравнивая экспериментальные спектры люминесценции с рассчитанными положениями энергетических уровней для разных параметров кристаллического поля, можно определить симметрию образующегося центра. В случае кубического поля 16-кратно вырожденное основное состояние $^4I_{15/2}$ расщепляется на три квадруплетных состояния Γ_8 и два дуплетных состояния Γ_6 и Γ_7 . По-

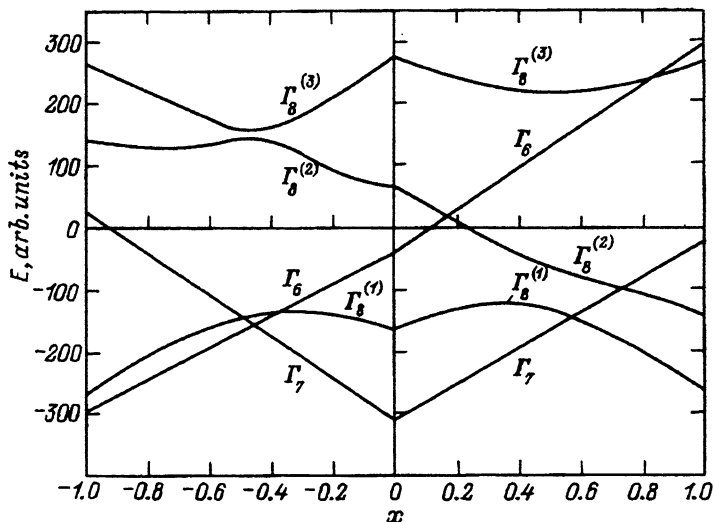


Рис. 10. Структура энергетических уровней основного состояния редкоземельного иона с полным угловым моментом, равным $15/2$, в кубическом поле [41].

скольким пикам люминесценции (по крайней мере при низких температурах измерения и невысоком уровне возбуждения) соответствуют электронным переходам с нижнего уровня первого возбужденного состояния ${}^4I_{13/2}$ на уровни основного состояния, должно наблюдаться пять пиков. В работе [41] было показано, что возможное положение уровней основного состояния эрбия ($J = 15/2$) в кубическом поле определяется всего двумя параметрами x и W (рис. 10). Параметр x ($-1 < x < 1$) зависит от отношения четвертой и шестой степеней параметров кристаллического поля и определяет порядок следования уровней и относительный масштаб расщепления энергетических уровней E . Вторым варьируемым параметром является масштабный коэффициент W , измеряемый в см^{-1} . Произведение WE сравнивается с экспериментально определяемым положением пика люминесценции. В случае некубического поля основное состояние расщепляется на восемь уровней. Расчеты для поля с гексагональной симметрией приведены в работе [42].

В работе [6] впервые был идентифицирован содержащий E_g центр с кубической симметрией. В дальнейшем образование аналогичных центров наблюдалось в целом ряде работ, например [12,17,28] и др. При изменении условий формирования слоев Si : E_g также наблюдалось образование содержащих E_g центров с симметрией более низкого порядка. На рис. 11 и 12 из работы [16] показаны спектр ФЛ для иона E_g³⁺ с тетраэдрической симметрией и диаграмма энергетических уровней для центров с разной симметрией. При измерении методом RBS в режиме каналирования [7] было установлено, что в образцах, спектр которых приведен на рис. 11, эрбий преимущественно занимает межузельное положение. Недавно выполненные расчеты показали [43], что с энергетической точки зрения иону E_g³⁺ наиболее выгодно занимать тетраэдрическое межузельное положение.

Рис. 11. Спектр фотолюминесценции кремния после имплантации эрбия и отжига при 900 °С в течение 30 мин [6], $T = 10$ К, доза 10^{13} см $^{-2}$.

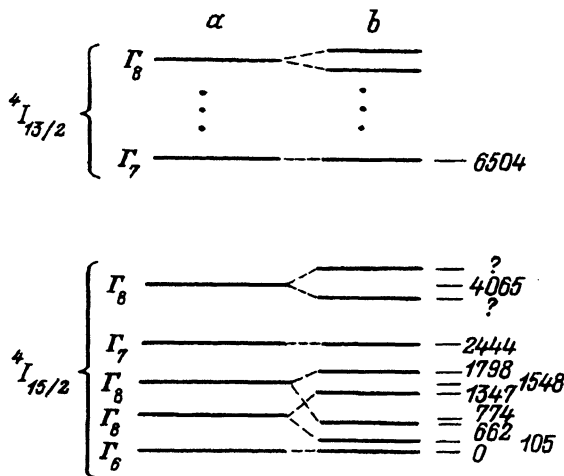
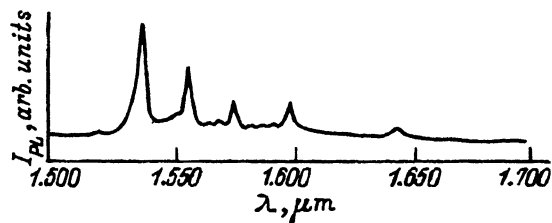


Рис. 12. Структура энергетических уровней основного состояния ${}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} ($4f^{11}$) в полях кубической (а) и некубической (б) симметрии [6]. Цифрами указаны значения волнового вектора в единицах см $^{-1}$.

4.2. Влияние примесных атомов на структуру спектров ФЛ. На рис. 13 [44] приведены спектры ФЛ, измеренные с высоким разрешением (0.4 нм) в FZ-Si и Cz-Si, с концентрацией кислорода менее 10^{16} см $^{-3}$ и порядка 10^{18} см $^{-3}$. Концентрация имплантируемых атомов эрбия, азота и углерода составляла 10^{18} см $^{-3}$. Образец Cz-Si, в котором была проведена имплантация только эрбия, характеризуется наиболее простой структурой спектра. Основные линии этого спектра соответствуют первым четырем линиям, наблюдавшимся в работе [6]. Анализ влияния различных примесей на спектры ФЛ позволил выявить следующие закономерности. Во-первых, независимо от способа введения эрбия и наличия примесей, увеличивающих интенсивность ФЛ, положение основного максимума в спектре находится около 1.54 мкм. Это объясняется тем, что сильно экранированная внутренняя $4f$ -оболочка иона Er^{3+} слабо взаимодействует с внутренним кристаллическим полем, создаваемым атомами ближайшего окружения. Поэтому основное расщепление иона происходит в результате спин-орбитального взаимодействия (порядка 800 мэВ). Расщепление же основного состояния за счет кристаллического поля в лучшем случае достигает значений порядка 50 мэВ. Во-вторых, в спектрах ФЛ всегда наблюдается набор линий, принадлежащих нескольким оптически активным содержащим Er центрам. В-третьих, в кристаллах Cz-Si:Er, полученных разными способами, в том числе, и при введении примесей (N, C и F), усиливающих ФЛ, и в FZ-Si:Er:O доминирует линия 1.537 мкм, принадлежащая оптически активному комплексу, содержащему Er и O. При этом кислород оказывает определяющее влияние на расщепление $4f$ -уровней в кристаллическом поле. В-четвертых, введение углерода и азота в кри-

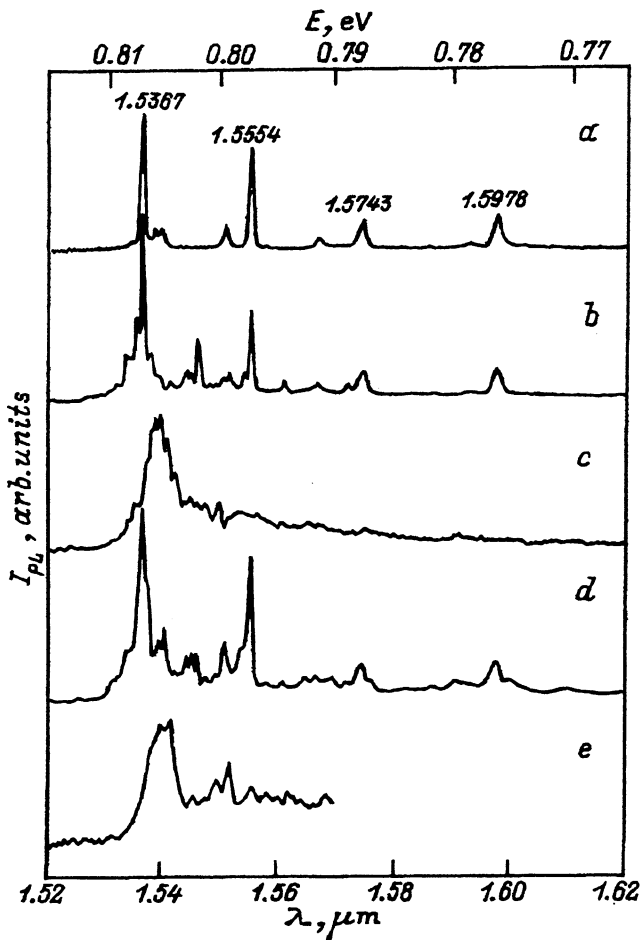


Рис. 13. Спектры фотолюминесценции (при 4.2 К) в Cz-Si (a, b, d) и FZ-Si (c, e) после совместной имплантации эрбия с примесями азота (b, c) и углерода (d, e) [44]. Образец, спектр которого приведен на рис. а, отжигался при 800 °С в течение 60 мин. Остальные образцы отжигались при 900 °С в течение 30 мин. Значения длин волн, указанные на рис. а, соответствуют линиям центра с кубической симметрией, наблюдававшегося в работе [6].

сталлы FZ-Si:Er с малой концентрацией кислорода приводит к образованию разных групп линий в узком диапазоне длин волн (порядка 0.03 мкм). Это связано с малой величиной (около 6 мэВ) расщепления основного состояния иона Er^{3+} в кристаллическом поле. В работе [16] было установлено, что наиболее интенсивная линия, принадлежащая оптически активному центру, сформированному с участием эрбия и углерода, соответствует 1.540 мкм.

4.3. *Время жизни эрбиевого иона в возбужденном состоянии.* Время жизни иона Er^{3+} в возбужденном состоянии ${}^4I_{13/2}$ для слоев Si:Er, сформированных методами ионной имплантации и МЛЭ, было определено по измерению кинетики спада ФЛ в работе [45]. При температуре 10 К оно составило примерно 1 мс и соответствовало значениям, на-

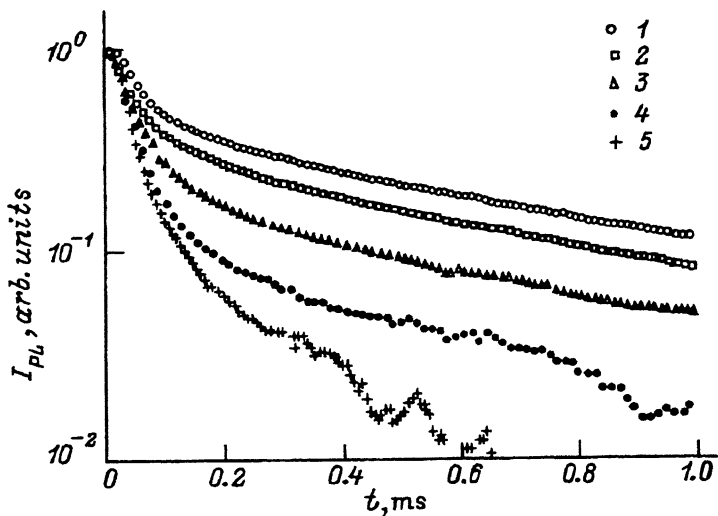


Рис. 14. Временные зависимости спада сигнала фотолюминесценции на длине волны 1.54 мкм в образце, изготовленном методом твердофазной эпитаксии и легированном кислородом [24]. Температура измерения T , К: 1 — 77, 2 — 110, 3 — 130, 4 — 160, 5 — 180.

блюдаемым в других полупроводниковых материалах, легированных эрбием. Такое относительно большое значение благоприятствует формированию узких спектральных линий, но ограничивает способность материала усиливать оптический сигнал.

Совсем недавно было обнаружено, что в сформированных методом ТФЭ кристаллах кинетика спада ФЛ характеризуется двумя участками: быстрый спад (постоянная времени $\tau \simeq 100$ мкс) на начальном участке и последующий медленный спад ($\tau \simeq 900$ мкс) [24]. Было исследовано два типа образцов, отличающихся тем, что аморфный слой создавался имплантацией эрбия или совместной имплантацией эрбия и кислорода (следуя авторам, будем их называть нелегированные и легированные кислородом соответственно). В обоих типах образцов в кинетике спада ФЛ наблюдались как быстрые, так и медленные компоненты. Однако относительный вклад быстрого компонента в легированном кислородом образце больше. На рис. 14 приведены временные зависимости сигнала ФЛ для легированного кислородом образца при разных температурах и постоянной мощности накачки. По мере увеличения температуры измерения вклад медленного компонента уменьшается и при 180 К спад сигнала ФЛ практически полностью определяется быстрым компонентом. Измерение кинетики спада ФЛ в зависимости от интенсивности накачки также выявило наличие двух компонентов. При этом вклад быстрого компонента возрастает при увеличении интенсивности возбуждения ФЛ. Все экспериментальные зависимости для кинетики ФЛ могут быть описаны суммой двух экспоненциально спадающих компонентов, принадлежащих двум разным оптически активным, содержащим Ег центрам, отличающимися значениями времени жизни иона в возбужденном состоянии. На рис. 15, а приведены температурные зависимости времени жизни для обоих типов центров в легированных и нелегированных кислородом образцах [24]. Важно отметить, что при 180 К время жизни равно 40 мкс.

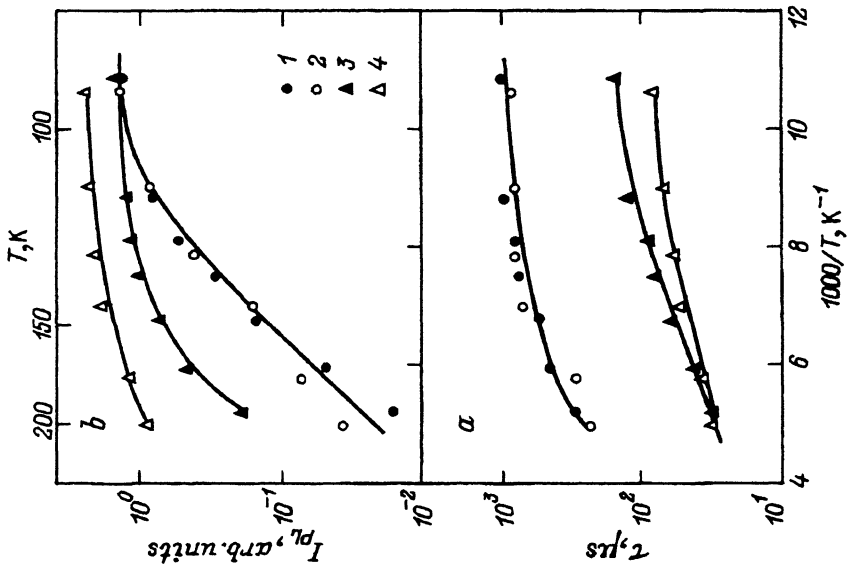


Рис. 15. Температурные зависимости постоянной времени, характеризующей спад фотолюминесценции (а) и интенсивности фотолюминесценции (б), для медленного (1, 2) и быстрого (3, 4) компонентов спада [24]. Показаны данные для легированного (1, 3) кислородом и легированного (2, 4) образцов, изготовленных методом твердофазной эпитаксии.

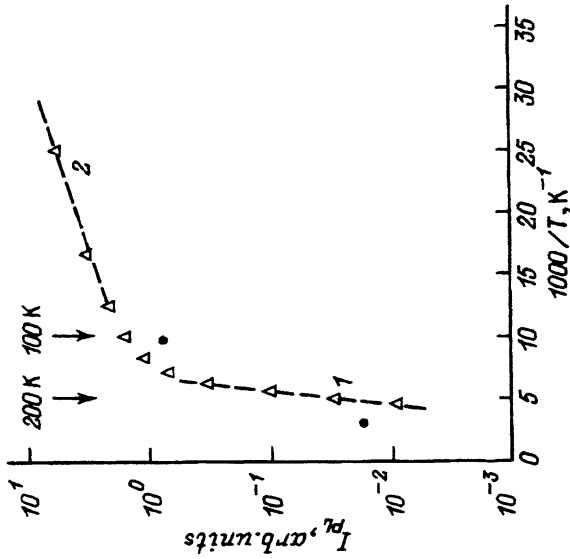


Рис. 16. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции эрбия в Cz-Si [12]. Концентрация эрбия в максимуме имплантационного пика равна 10^{18} см^{-3} . Заполненные кружки соответствуют интенсивности фотолюминесценции для образца, поверхность которого была пассивирована в водородной плазме; энергия активации ΔE , эВ на участках: 1 — 0.17, 2 — $6 \cdot 10^{-3}$.

4.4 *Влияние температуры на спектры люминесценции.* При увеличении температуры положение доминирующей линии ФЛ и ЭЛ практически не изменяется, но наблюдаются уширение и уменьшение ее интенсивности. Так для образцов, сформированных с помощью ионной имплантации, ширина линии ФЛ увеличивается от 0.01 нм при 4.2 К до 10 нм при 300 К [12], а ширина линии ЭЛ — от 8.5 нм при 100 К до 13 нм при 300 К [19].

Интенсивность пика ФЛ и ЭЛ в ионно-имплантированных слоях при увеличении температуры от 4.2 до 300 К уменьшается примерно на 3 порядка [12,44]. Типичная температурная зависимость интенсивности ФЛ приведена на рис. 16 [12]. На этой зависимости можно выделить три температурные области, отличающиеся значениями энергии активации спада интенсивности ФЛ: порядка 6 мэВ при $T < 100$ К, порядка 17 мэВ при $100 \text{ К} < T < 200$ К и порядка 200 мэВ при $T > 200$ К. Надо отметить, что расположение границ областей несколько условно и зависит от условий изготовления образцов. В работе [26] предполагается, что уменьшение интенсивности ФЛ в области низких и промежуточных температур связано с процессами перехода эрбиевых ионов в основное состояние. Авторы [19] считают, что наблюдаемый спад ФЛ в области промежуточных температур обусловлен уменьшением эффективности передачи энергии от электронно-дырочных пар эрбиевому центру, причем оже-механизм является наиболее вероятным механизмом передачи энергии. Наконец, появление участка с наиболее существенным спадом ФЛ обычно связывают с уменьшением числа оптически активных центров или появлением каналов безызлучательной рекомбинации [12,19]. Использование водородной плазмы для пассивации электрически активных центров в работе [12] подтвердило последнее предположение и позволило впервые наблюдать ФЛ в Si:Er при комнатной температуре.

Интенсивность ФЛ в образцах, изготовленных с помощью совместной имплантации эрбия и некоторых примесей, также уменьшается с ростом температуры. Однако при увеличении температуры наблюдается увеличение отношения интенсивности ФЛ в таких образцах к интенсивности ФЛ в образце Si:Er. Так, если при 4.2 К это отношение не превышает 10, то при 300 К оно может достигать 3 порядков величины [44]. Одно из возможных объяснений наблюдаемого эффекта связано с эффектом геттерирования электрически активных центров во время совместной имплантации и последующего отжига [26].

На температурной зависимости интенсивности ФЛ для слоев Si:Er, изготовленных методом МЛЭ, также наблюдались три области с энергиями активации, близкими к значениям для ионно-имплантируемых слоев [26]. Однако изменение энергии активации наблюдалось при температурах порядка 40 и 80 К. После имплантации кислорода и отжига наблюдались все три области, однако их границы сдвигались в более высокотемпературную область. Введение кислорода, как и в случае ионно-имплантированных образцов, увеличивало интенсивность ФЛ, причем это увеличение возрастало с ростом температуры.

На рис. 15, б показаны температурные зависимости интенсивности ФЛ для обоих оптически активных содержащих Er центров в структурах, сформированных методом ТФЭ [24]. Температурная зависимость для центров с медленным спадом интенсивности ФЛ не зависит от спо-

соба изготовления образца методом ТФЭ и аналогична зависимостям для ионно-имплантированных образцов. Для центров с быстрым спадом наблюдалось существенно меньшее снижение интенсивности ФЛ с ростом температуры, чем для центров с медленным спадом. Более того, легирование образцов кислородом приводило к еще меньшему ослаблению интенсивности ФЛ при увеличении температуры.

В образцах, изготовленных методом ТФЭ, зависимость ЭЛ, возбуждаемой инежекцией носителей заряда при пропускании прямого тока, аналогична зависимостям ФЛ и ЭЛ в образцах, изготовленных методом совместной имплантации. Это показывает, что возбуждение иона Er^{3+} включает промежуточный процесс генерации электронно-дырочных пар. При возбуждении ЭЛ в ТФЭ структурах, смещенных в обратном направлении, наблюдается значительно меньшее, чем при прямом смещении, падение интенсивности ЭЛ с ростом температуры: При 100 и 300 К это уменьшение составляет 4 и 15 раз соответственно. Эта разница, по-видимому, связана с изменением механизма возбуждения иона Er^{3+} при обратном смещении.

4.5. *Механизмы возбуждения эрбиевой люминесценции.* В настоящее время экспериментально установлено, что неравновесные электронно-дырочные пары приводят к возбуждению люминесценции в Si:Er. Так, инежекция носителей заряда при протекании прямого тока через p - n -переход приводит к возбуждению ЭЛ [2-4,19]. Возбуждение ФЛ светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кремния, также происходит благодаря электронно-дырочным парам, генерируемым при поглощении света, а не за счет прямого оптического возбуждения. Для доказательства этого утверждения в работе [12] были изготовлены образцы, в которых максимальная концентрация оптически активных центров находилась на глубине 1.8 мкм от поверхности. Для исследуемой длины волны возбуждающего света 488 нм глубина проникновения составляет 1 мкм. Однако при освещении «рабочей» и «нерабочей» поверхностей пластины толщиной 500 мкм интенсивность ФЛ уменьшалась только на 20%. В работе [24] с помощью спектроскопии возбуждения ФЛ было установлено, что интенсивность ФЛ практически не зависит от изменения длины волны возбуждающего света в диапазоне 476.5 ÷ 514.5 нм. Это также свидетельствует не о непрямом оптическом возбуждении иона эрбия, а о генерации фотоносителей. Наконец, в работе [15] было установлено, что квадрат интенсивности ФЛ в диапазоне температур 10 ÷ 80 К линейно зависит от мощности накачки, что подтверждает участие электронно-дырочных пар в процессе возбуждения эрбиевого иона. Механизм передачи энергии от электронно-дырочной пары эрбиевому центру в кремнии в настоящее время не выявлен.

Впервые ЭЛ в кремниевом p - n -переходе, смещенном в обратном направлении, наблюдалась в работе [4]. При этом в структурах, изготовленных с помощью метода ТФЭ, интенсивность ЭЛ (при комнатной температуре) при приложении обратного напряжения оказалась более чем на порядок величины выше, чем при прямом смещении. По оценке, энергия генерируемых при пробое горячих носителей составляет примерно 0.9 эВ. Этой энергии достаточно для возбуждения эрбиевого иона [34]. Это позволило предположить, что механизм ударной ионизации ответствен за возбуждение ЭЛ эрбия в кремнии.

4.6. Сравнение эффективности ФЛ и ЭЛ. Сравнение эффективности ФЛ и ЭЛ при 100 К было проведено в работе [19] для структур, изготовленных с помощью совместной имплантации эрбия и кислорода. ЭЛ возбуждалась при пропускании прямого тока через p - n -переход. При расчете мощности возбуждения ФЛ учитывалась мощность потерь лазерного луча на линзах, кварцевых окнах криостата и поверхности кремния. Отношение интенсивностей электролюминесценции h_{EL} и фотолюминесценции h_{PL} оценивалось из отношения

$$h_{EL}/h_{PL} = I_{EL}P_{PL}/I_{PL}P_{EL},$$

где I_{EL} и I_{PL} — интенсивности пика люминесценции, когда достигается насыщение, P_{EL} и P_{PL} — входная мощность для возбуждения ЭЛ и ФЛ. По сравнению с первыми структурами, в которых наблюдалась ЭЛ [2], это отношение удалось увеличить на несколько порядков и достичь значения равного 4. Этот результат удалось получить благодаря совершенствованию как технологии изготовления, так и конструкции светодиодной структуры.

Заключение

За последний год достигнуты значительные научные результаты, заключающиеся в том, что созданы структуры Si:Er с ЭЛ при комнатной температуре и наблюдалась быстрая (с постоянной времени порядка 30 мкс при 200 К) люминесценция. Достижение этих результатов стало возможным благодаря разработке технологических методов, позволяющих получать высококачественные сильно легированные эрбием слои кремния. При этом приведены достаточно убедительные аргументы, что оптически активные центры представляют собой комплексы, в состав которых входят атомы эрбия и некоторые примесные атомы (кислород, углерод, азот и фтор).

Недостаточно внимания уделено технологии управления уровнями центров-дефектов в запрещенной зоне кремния и их роли в процессе передачи энергии инжектируемых носителей заряда светоизлучающему эрбиевому иону. Практически не изучены магнитные свойства Si:Er. Предстоит проделать большую экспериментальную и теоретическую работу для определения электронной структуры оптически активных центров.

Для определения возможных практических применений представляется перспективным изучение многослойных структур (Si-SiO₂, Si-CaF₂, Si-SiGe и т.п.), легированных эрбием. Определенный интерес представляет изучение возможности создания квантово-размерной структуры на основе пористого Si:Er.

Автор выражает благодарность О.В. Александрову, М.С. Бреслеру и В.Ф. Мастерову за полезное обсуждение некоторых вопросов, затронутых в данном обзоре.

Список литературы

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. Appl. Phys. Lett., **43**, 943 (1983).
- [2] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haudl, J. Schneider. Appl. Phys. Lett., **46**, 381 (1985).
- [3] F.Y. Ren, J. Michel, Q. Sun-Padavano, B. Zheng, H. Kitagawa, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. MRS Symp. Proc., **301**, 87 (1993).

- [4] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2235 (1994).
- [5] Y.H. Xie, E.A. Fitzgerald, Y.J. Mii. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3223 (1991).
- [6] Y.S. Tang, K.C. Heasman, W.P. Gillin, B.J. Sealy. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 432 (1989).
- [7] Y.S. Tang, Zhang Jingping, K.C. Heasman, B.J. Sealy. *Sol. St. Commun.*, **72**, 991 (1989).
- [8] E.P. Widdershoven, J.P.M. Naus. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 71 (1989).
- [9] D. Moutonnet, H.L. 'Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau, F. Arnaud d'Avitaya, J. Chroboczek. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 75 (1989).
- [10] P.N. Favennec, H.L. 'Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi, M. Gauneau. *Japan. J. Appl. Phys.*, **29**, L524 (1990).
- [11] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, Y.-H. Xie, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2667 (1991).
- [12] J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2672 (1991).
- [13] D.J. Eaglesham, J. Michel, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, J.L. Benton, A. Polman, Y.-H. Xie, L.C. Kimerling. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2797 (1991).
- [14] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2181 (1992).
- [15] J.L. Benton, D.J. Eaglesham, M. Almonte, P.H. Citrin, M.A. Marcus, D.L. Adler, D.C. Jacobson, J.M. Poate. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 119 (1993).
- [16] F. Priolo, S. Coffa, G. Franzo, C. Spinella, A. Carnera, B. Bellany. *J. Appl. Phys.*, **74**, 4936 (1993).
- [17] H. Przybylinska, J. Enzenhofer, G. Hendorfer, M. Schoisswohl, L. Palmetshofer, W. Jantsch. *Mater. Sci. Forum*, **143-147**, 715 (1994).
- [18] J. Michel, F.Y.G. Ren, B. Zheng, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. *Mater. Sci. Forum*, **143-147**, 707 (1994).
- [19] B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, J.M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2842 (1994).
- [20] H.A. Соболев, M.C. Бреслер, O.B. Гусев, M.И. Маковийчук, E.O. Паршин, E.И. Шек. *ФТП*, **28**, 1995 (1994).
- [21] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, G.N. van den Hoven. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 507 (1993).
- [22] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellany, A. Carnera, C. Spinella. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 125 (1993).
- [23] S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellany, A. Carnera, C. Spinella. *Phys. Rev. B*, **48**, 11782 (1993).
- [24] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. *Phys. Rev. B*, **49**, 16313 (1994).
- [25] J.S. Custer, A. Polman, H.M. van Pinxteren. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2809 (1994).
- [26] H. Efeoglu, J.H. Evans, T.E. Jackman, B. Hamilton, D.C. Houghton, J.M. Langer, A.R. Peaker, D. Perovic, I. Poole, N. Ravel, P. Hemment, C.W. Chen. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 236 (1993).
- [27] F. Arnaud d'Avitaya, Y. Campidelli, J.A. Chroboczek, P.N. Favennec, H.L. 'Haridon, D. Moutonnet, A. Wasiela. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 97 (1993).
- [28] N.A. Sobolev, O.V. Alexandrov, B.N. Gresserov, G.M. Gusinskii, V.O. Naidenov, E.I. Shick, V.I. Stepanov, Yu.V. Vyzhigin, L.F. Chepik, E.P. Troshina. *Sol. St. Phenomena*, **32-33**, 83 (1993).
- [29] J.L. Rogers, W.J. Varhue, E. Adams. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 49 (1993).
- [30] H.K. Kim, C.C. Li, X.M. Fang, J. Solomon, G. Nykolak, P.C. Becker. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 55 (1993).
- [31] K. Nakashima. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 61 (1993).
- [32] T. Asatsuma, P. Dodd, J.F. Donegan, J.G. Lunney, J. Hegarty. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 67 (1993).
- [33] R. Serna, E. Snoeks, G.N. van den Hoven, A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2644 (1994).
- [34] I.N. Vassievich, L.C. Kimerling. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 718 (1993).
- [35] В.В. Агеев, Н.С. Аксенова, В.Н. Коковина, Е.П. Трошина. *Изв. ЛЭТИ*, вып. 211, 80 (1977).
- [36] Д.З. Назыров, Г.С. Куликов, Р.Ш. Малкович. *ФТП*, **25**, 1653 (1991).

- [37] О.В. Александров, В.В. Емцев, Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. ФТП, **28**, 2045 (1994).
- [38] O.V. Alexandrov, N.A. Sobolev, E.I. Shek. *Semicond. Sci. Technol.* (принято к печати).
- [39] P.E. Freeland, K.A. Jackson, C.W. Lowe, J.R. Patel. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 31 (1977).
- [40] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 289 (1989).
- [41] K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf. *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 1381 (1962).
- [42] E. Segal, W.E. Wallace. *J. Sol. St. Chem.*, **2**, 347 (1970).
- [43] M. Lannoo, C. Delerue. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 385 (1993).
- [44] J. Michel, L.C. Kimerling, J.L. Benton, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, Y.H. Hie, R.E. Ferrante. *Mater. Sci. Forum*, **83-87**, 653 (1992).
- [45] P.B. Klein, G.S. Pomrenke. *Electron. Lett.*, **24**, 1503 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Light-emitting Si:Er Structures. Technology and physical properties

N.A.Sobolev

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

A review is given on fabrication and investigation of light-emitting Si:Er structures. Some peculiarities of silicon doping by erbium are discussed. Considered are various techniques (ion implantation, solid phase epitaxy, molecular beam epitaxy, and diffusion) which allow to prepare heavily erbium-doped layers of high quality. Their electrical, structural and optical properties have been discussed. The role of impurity atoms and intrinsic point defects of the lattice in defect formation was analyzed. The ways of further investigation of Si:Er and structures on its base are suggested.
