

Примесные центры в кремнии, легированном редкоземельными примесями диспрозием, гольмием, эрбием и иттербием

© В.В. Емцев, В.В. Емцев (мл.), Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, Й. Михель*, Л.С. Кимерлинг*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Центр обработки материалов, Массачусетский технологический институт,
Кэмбридж, МА 02139, США

(Получена 22 декабря 1998 г. Принята к печати 23 декабря 1998 г.)

Приведены результаты исследования донорных центров в кремнии, выращенном по методу Чохральского и легированном редкоземельными примесями Dy, Ho, Er и Yb с помощью ионной имплантации. Обсуждаются три группы доминирующих доноров с энергией ионизации менее 0.2 эВ, образующихся в кремнии после отжига при температурах 700 и 900°С. Мелкие доноры $\approx E_c - 40$ мэВ отнесены к термодонорам, формирующимся с участием кислорода и собственных дефектов. Две другие группы донорных состояний идентифицированы как центры, включающие в свой состав редкоземельные ионы.

Примеси редкоземельных металлов в кремнии, безусловно, интересны с физической точки зрения как подходящий объект для изучения поведения ионов лантаноидов в полупроводниках IV группы с ярко выраженным ковалентным типом связей. Среди них наиболее изученной является примесь эрбия с характерной полосой фотолюминесценции на длине волны вблизи 1.54 мкм, что позволяет считать такой полупроводниковый материал перспективным для использования в оптоэлектронике.

Легирование кремния эрбием наиболее часто осуществляется путем ионной имплантации с последующим термическим отжигом при температурах выше 700°С. Однако до недавнего времени информация о локальных центрах в Si:Er, возникающих при таком способе легирования, была в основном ограничена данными о релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) (см., например, [1–3]). В свою очередь ограниченная информация затрудняет детальное рассмотрение процессов возбуждения и релаксации эрбийсодержащих центров, а также не позволяет провести корректную оценку их эффективности. Существующий пробел в исследовании более мелких донорных состояний в кремнии с примесью эрбия удалось заполнить лишь совсем недавно при использовании систематических холловских измерений, позволивших получить информацию о концентрации и энергии ионизации таких донорных центров [4,5]. Введение в кремний других легирующих примесей из ряда лантаноидов (Dy и Ho) дало возможность провести предварительную идентификацию примесных центров с энергией ионизации менее 0.2 эВ [4]. В настоящей работе этот примесный ряд дополнен иттербием, что позволило более уверенно выявить доминирующие тенденции в изменении свойств соответствующих донорных центров в ряду Dy → Ho → Er → Yb.

Исходные образцы толщиной 1 мм вырезались из различных слитков кремния *p*-типа, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si). Концентрация кислорода была в интервале от $2 \cdot 10^{17}$ до $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Концентрация мелких акцепторов (бора) в образцах варьировалась от $8 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³; степень компенсации была

менее 0.3. Легирование лантаноидами производилось путем имплантирования ионов с энергией от 1 до 1.3 МэВ. Постимплантационный отжиг образцов проводился последовательно на двух стадиях (длительностью 30 мин каждая) при температурах $T = 700$ и 900°C в хлорсодержащей атмосфере. Радиационное повреждение поверхностного слоя образцов после имплантации залечивалось в основном на первой стадии отжига. На этой же стадии формировался легированный слой *n*-типа толщиной около 0.5 мкм на подложке кремния *p*-типа. Измерения концентрации электронов в таком слое по методу Холла в диапазоне температур от 20 до 300 К проводились при использовании конфигурации Ван-дер-Пау. Более высокая температура отжига $T = 900^\circ\text{C}$ была выбрана из тех соображений, что, по литературным данным для кремния с примесью эрбия, именно эта температура является наиболее подходящей для формирования эрбийсодержащих центров с характерной полосой фотолюминесценции на длине волны вблизи 1.54 мкм (см., например, [6]). Температурные зависимости концентрации электронов $n(T)$ анализировались с помощью соответствующих уравнений электронейтральности, что позволяло определять концентрации и энергии ионизации локальных центров с глубиной залегания менее 0.2 эВ от края зоны проводимости. Экспериментальные данные и подробный анализ кривых $n(T)$ будут представлены в отдельной статье. В настоящем кратком сообщении мы приводим лишь основные результаты для кремния, легированного редкоземельными примесями при максимальной дозе имплантированных ионов $D = 1 \cdot 10^{13}$ см⁻².

Среди неглубоких доноров, возникающих в легированном слое *n*-типа после отжига при $T = 700^\circ\text{C}$, можно выделить три группы доминирующих центров (см. рис. 1).

Во-первых, мелкие центры, донорные состояния которых распределены в интервале от 20 до 40 мэВ. Их полная концентрация зависит как от концентрации кислорода, так и от дозы облучения. По своим характеристикам эти центры близки к термодонорам — электри-

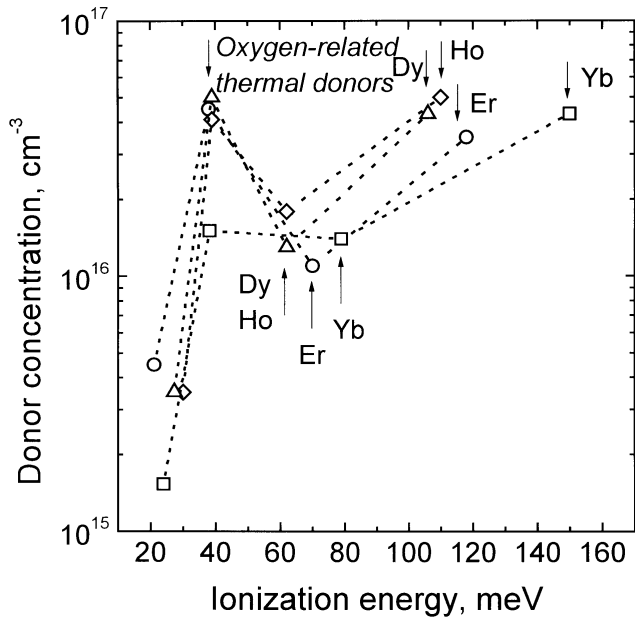


Рис. 1. Распределение донорных центров относительно их энергии ионизации для Cz-Si, легированного примесью Dy, Ho, Er и Yb после ионной имплантации и отжига при $T = 700^\circ\text{C}$. Доза имплантации $D(\text{Dy, Ho, Yb}) = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $D(\text{Er}) = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ с дополнительной имплантацией кислорода $D(\text{O}) = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (энергия ионов кислорода 0.17 МэВ). Пунктирные линии соединяют экспериментальные точки для наглядности.

чески активным небольшим кислородным преципитатам, возникающим в кремнии с концентрацией кислорода около $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в процессе термообработки при $T = 600^\circ\text{C} \div 700^\circ\text{C}$ (см., например, [7]). Однако при отжиге имплантированных слоев имеется одно существенное отличие от обычной термообработки кремния, хотя в обоих случаях речь идет о кремнии, выращенном по методу Чохральского. Преципитация кислорода в первом случае протекает в присутствии большой концентрации собственных дефектов, играющих роль центров зарождения преципитатов и входящих в их состав. Данным обстоятельством, по нашему мнению, объясняется существенно более высокая скорость образования термодоноров, а также их более высокая стабильность по сравнению с аналогичными кислородосодержащими термодонорами, возникающими при обычной термообработке кремния (см. в этой связи также [8]). Явной зависимости от типа редкоземельной примеси для мелких доноров не обнаружено. В случае Cz-Si: Yb имеется некоторая особенность, которая требует дальнейшего изучения.

Во-вторых, донорные центры с энергией ионизации от 60 до 80 мэВ в зависимости от типа редкоземельной примеси. Участки кривых $n(T)$, соответствующие ионизации этих центров, хорошо описываются одной энергией ионизации для данного типа примеси, поэтому мы считаем, что речь идет о центрах с одним донорным состоянием.

В-третьих, донорные центры с энергией ионизации более 100 мэВ. Хотя в этом случае энергия активации соответствующих уровней определяется с меньшей точностью, чем для более мелких уровней, тем не менее отчетливо проявляется та же закономерность в "заглублении" уровней, которая наблюдается и для центров с энергией ионизации в интервале от 60 до 80 мэВ в ряду Dy, Ho \rightarrow Er \rightarrow Yb. Таким образом, можно сделать вывод, что рассматриваемые донорные центры также включают в свой состав примесные атомы.

При повышении температуры отжига до $T = 900^\circ\text{C}$ для первых двух групп донорных центров положение уровней заметно не изменяется для всех редкоземельных примесей, только их концентрации существенно снижаются (ср. рис. 1 и 2). Однако для глубоких центров с энергией ионизации более 0.1 эВ ситуация иная. В случае примесей Dy и Ho положение соответствующих донорных уровней практически не изменяется, хотя их концентрация несколько уменьшается. Напротив, для примеси эрбия в кремнии самым примечательным при повышении температуры отжига является исчезновение донорных состояний $E_c - (117 \pm 5)$ мэВ и появление других донорных состояний $E_c - (145 \pm 5)$ мэВ в примерно равной концентрации, т.е. речь может идти о трансформации центров. Интерпретация данных для примеси иттербия представляет определенные трудности в связи с тем обстоятельством, что для центров с энергией ионизации более 150 мэВ анализ экспериментальных кривых $n(T)$ при $T > 200 \text{ K}$ не столь надежен, как для рассмотренных

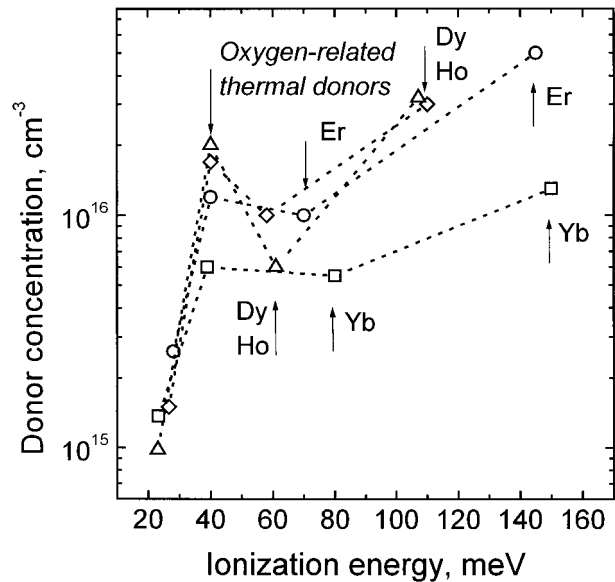


Рис. 2. Распределение донорных центров относительно их энергии ионизации для Cz-Si, легированного примесью Dy, Ho, Er и Yb после ионной имплантации и отжига при $T = 900^\circ\text{C}$. Доза имплантации $D(\text{Dy, Ho, Yb}) = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $D(\text{Er}) = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ с дополнительной имплантацией кислорода $D(\text{O}) = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (энергия ионов кислорода 0.17 МэВ). Пунктирные линии соединяют экспериментальные точки для наглядности.

выше редкоземельных примесей, и в принципе аналогичная трансформация донорных центров при повышении температуры отжига от $T = 700$ до 900°C также, возможно, имеет место.

Таким образом, в настоящей работе были обнаружены три группы доминирующих донорных центров в кремнии, выращенном по методу Чохральского и легированном редкоземельными примесями Dy, Ho, Er и Yb путем ионной имплантации. Мелкие донорные состояния с энергией ионизации от 20 до 40 мэВ отнесены к термодонорам, включающим в свой состав атомы кислорода и собственные дефекты. Две другие группы донорных центров с энергией ионизации от 60 до 80 мэВ и выше 100 мэВ идентифицированы как содержащие примесные атомы редкоземельных элементов. Показано, что при повышении температуры постимплантационного отжига от $T = 700$ до 900°C в кремнии с примесью эрбия происходит существенная трансформация глубоких донорных центров, в результате которой образуются донорные состояния $\approx E_c - 145$ мэВ. Последние, как полагают, играют важную роль в процессах возбуждения и релаксации эрбийсодержащих центров (см., например, [9–12]). Результаты настоящей работы могут оказаться полезными при обсуждении конкретных механизмов и при оценке их эффективности. В частности, в некоторых работах [9,11] гашение люминесценции ионов эрбия в кремнии при $T \geq 100$ К считается обусловленным термической ионизацией вышеупомянутых центров, препятствующей появлению связанных экситонов на них. Однако из наших экспериментальных данных следует, что указанный механизм гашения не может быть актуальным, поскольку в реальных условиях степень ионизации обсуждаемых донорных состояний совершенно незначительна вплоть до комнатной температуры из-за наличия большой концентрации более мелких доноров.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS–RFBR (грант 95-0531) и CRDF (грант 235).

Список литературы

- [1] 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).
- [2] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzó, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3867 (1995).
- [3] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmethofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. *Phys. Rev. B*, **54**, 2532 (1996).
- [4] V.V. Emtsev, V.V. Emtsev, Jr., D.S. Poloskin, E.I. Shek, N.A. Sobolev. *J. Luminesc.* (1999) (в печати).
- [5] V.V. Emtsev, V.V. Emtsev, Jr., D.S. Poloskin, E.I. Shek, N.A. Sobolev, J. Michel, L.C. Kimerling. *Appl. Phys. Lett.* (1999) (в печати).
- [6] J. Michel, L.J. 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).
- [7] V.V. Emtsev, G.A. Oganessian, K. Schmalz. *Sol. St. Phenomena*, ed. by H. Richter, M. Kittler, C. Claeys (Scitec Publications Ltd, Switzerland, 1996) v. 47–48, p. 259.
- [8] В.В. Емцев, Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. *ФТП*, **28**, 1084 (1994).
- [9] F. Priolo, G. Franzó, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3874 (1995).
- [10] J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, L.C. Kimerling. *Phys. Rev. B*, **54**, 17 603 (1996).
- [11] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **38**, 1474 (1996).
- [12] F. Priolo, G. Franzó, S. Coffa, A. Carnera. *Phys. Rev. B*, **57**, 4443 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

Impurity centers in silicon doped with rare earth impurities dysprosium, holmium, erbium, and ytterbium

V.V. Emtsev, V.V. Emtsev, Jr., D.S. Poloskin, N.A. Sobolev, E.I. Shek, J. Michel*, L.C. Kimerling*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
*Materials Processing Center, MIT,
Cambridge, MA 02139, USA

Abstract Donor centers formed in Czochralski grown silicon after implantation of rare earth ions of Dy, Ho, Er, and Yb are discussed. Three groups of dominating donor states with ionization energies less than 0.2 eV are formed after the 700°C and 900°C anneal. Shallow donor centers at $\approx E_c - 40$ meV are attributed to thermal donors containing oxygen atoms and intrinsic defects. Two other groups of the donors were found to be dependent on the rare earth dopants.