

Светоизлучающие слои твердого раствора кремний–германий, легированные эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии

© В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов[¶], В.Ю. Чалков, Б.А. Андреев*, З.Ф. Красильник*,
Б.Я. Бэр[†], Ю.Н. Дроздов*, А.Н. Яблонский*

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603000 Нижний Новгород, Россия

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

(Получена 8 ноября 2001 г. Принята к печати 21 ноября 2001 г.)

Эпитаксиальные слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легированные эрбием, выращены методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в атмосфере германа. Легирование эрбием осуществляли в процессе роста из монокристаллического $\text{Si}:\text{Er}$. Граница раздела $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) исследована методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Для Er и Ge наблюдались резкие границы распределения и значительное снижение их поверхностной сегрегации. Это означало, что водород выступает в роли „сурфактанта“. Получены результаты по люминесцентным свойствам образцов $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легированных эрбием.

1. Введение

Кремний, легированный эрбием, вызывает повышенный интерес в связи с излучением на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимальной дисперсии кварцевого волокна. Сообщалось об электролюминесценции, наблюдаемой при комнатной температуре на диодах, которые были изготовлены на основе кремниевых структур, легированных эрбием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [1,2]. В последнее время появились работы, посвященные исследованию легированных эрбием слоев твердого раствора кремний–германий [3]. Это открывает перспективу в создании лазеров на основе кремния.

Однако слои $\text{SiGe}:\text{Er}/\text{Si}$ остаются менее изученным материалом по сравнению со слоями $\text{Si}:\text{Er}/\text{Si}$. В ограниченном количестве публикаций о выращивании слоев $\text{SiGe}:\text{Er}$ методом МЛЭ практически не сообщается о примесном составе эпитаксиальных слоев, о распределении эрбия в них. В то же время установлено, что в слоях Si эрбий проявляет поверхностную сегрегацию [4,5]. Можно ожидать этого и в слоях $\text{SiGe}:\text{Er}$.

Солегирование кислородом в процессе выращивания слоев кремния с эрбием способствует активному захвату атомов эрбия растущим слоем [4]. Из-за трудности создания стабильного потока атомов Ge в методе МЛЭ слои твердого раствора SiGe предпочтительнее выращивать с использованием газовых источников [6]. Однако напуск кислорода в ростовую камеру в этом случае исключается.

Цель данной работы заключалась в исследовании состава эпитаксиальных слоев $\text{SiGe}:\text{Er}/\text{Si}$, захвата атомов эрбия растущим слоем раствора кремний–германий

и возможности получения в процессе сублимационной МЛЭ в среде германа гетероструктур с резкими границами легированных областей, излучающих на длине волны 1.54 мкм.

2. Эксперимент

Выращивание структур проводили методом сублимационной МЛЭ кремния в среде германа по методике, описанной в [7]. Атомарный поток кремния создавали сублимацией монокристалла этого элемента, а разложение на поверхности роста молекулярного потока германа (GeH_4), напускаемого в ростовую камеру, способствовало внедрению Ge в растущий слой. Поток атомов эрбия создавали испарением монокристалла кремния, легированного этой примесью. Осаждение слоев проводилось на кремниевые подложки с ориентацией (100).

Структуры обычно содержали буферный слой толщиной ~ 100 нм, выращенный при температуре подложки $T_s = 1000^\circ\text{C}$, на который при 500°C осаждался слой сплава GeSi толщиной от 50 до 100 нм. Поверх слоя сплава выращивался покрывающий слой из нелегированного кремния.

Распределение концентрации Ge, Er, O по толщине выращенных слоев исследовали методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), а содержание Ge в слоях определялось методом рентгеновской дифракции.

Спектры фотолюминесценции структур измерялись при температуре $T = 4.2$ К с помощью фурье-спектрометра BOMEM DA3 с разрешением 1 см^{-1} при накачке излучением Ar⁺-лазера (514.5 нм) мощностью 200 мВт со стороны эпитаксиального слоя. Сигнал фотолюминесценции регистрировался германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом.

[¶] E-mail: svetlov@phys.unn.ru

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены профили распределения концентрации атомов Ge, Er, O в гетероструктурах Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si(100). Первую гетероструктуру (11-133) выращивали из легированного эрбием кремниевого источника при давлении германа $P_{\text{GeH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Покрывающий слой в этой структуре не осаждался. Из рис. 1, *a* видно, что, начиная с буферного слоя концентрация Ge резко увеличивается. Величина подъема концентрации Ge в верхней части профиля составляет 1 порядок на ~ 14 нм. Концентрация Ge в слое распределена достаточно однородно на уровне $3 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0.06$) с небольшим уменьшением к поверхности слоя. Рентгеновские исследования дают примерно такую же концентрацию германия — $x = 0.07$. Синхронно с изменением концентрации Ge изменяется и концентрация Er в слое. Ее значение в слое достигает концентрации в источнике ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³). В то же время при выращивании слоя кремния из такого источника в отсутствие напуска кислорода концентрация Er не превышала величины $\sim 1 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [8].

Выращивание слоя Si_{1-x}Ge_x при более низком давлении $P_{\text{GeH}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ Торр (структура 11-135) приводит к снижению содержания германия до $x \approx 0.01$ (рис. 1, *b*). При этом концентрация Ge распределена неоднородно по толщине слоя: после достижения максимального значения в начале слоя она спадает на половину ее величины в конце слоя Si_{1-x}Ge_x. Далее при закрывании вентиля напуска германа и выращивании покрывающего слоя концентрация Ge спадает еще ниже. Концентрация эрбия в слое Si_{1-x}Ge_x изменяется почти синхронно с распределением германия. Изменение концентрации эрбия от $3 \cdot 10^{17}$ до $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ на границе (буферный слой)–(слой Si_{1-x}Ge_x) происходит на толщине ~ 25 нм, а изменение концентрации эрбия в том же интервале на границе (слой Si_{1-x}Ge_x)–(покрывающий слой) происходит на толщине ~ 9 нм.

Приложение отрицательного потенциала ($V = -300$ В) к подложке в процессе выращивания слоя Si_{1-x}Ge_x:Er (структура 11-138) приводит к значительному возрастанию содержания Ge в нем ($x = 0.09$) (рис. 1, *c*) по сравнению с предыдущим опытом. Изменение концентрации Ge на порядок при ее возрастании в верхней части происходит на ~ 12 нм, а на границе (покрывающий слой Si)/Si_{1-x}Ge_x:Er на ~ 8 нм. Изменение концентрации эрбия синхронно следует за изменением концентрации германия в слое Si_{1-x}Ge_x:Er. Ее величина сравнима с концентрацией эрбия в предыдущих опытах, а подъем и спад концентрации Er совпадает с подъемом и спадом концентрации Ge в этом слое.

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сказать следующее. Концентрация эрбия в выращенных слоях достигает своего максимального значения

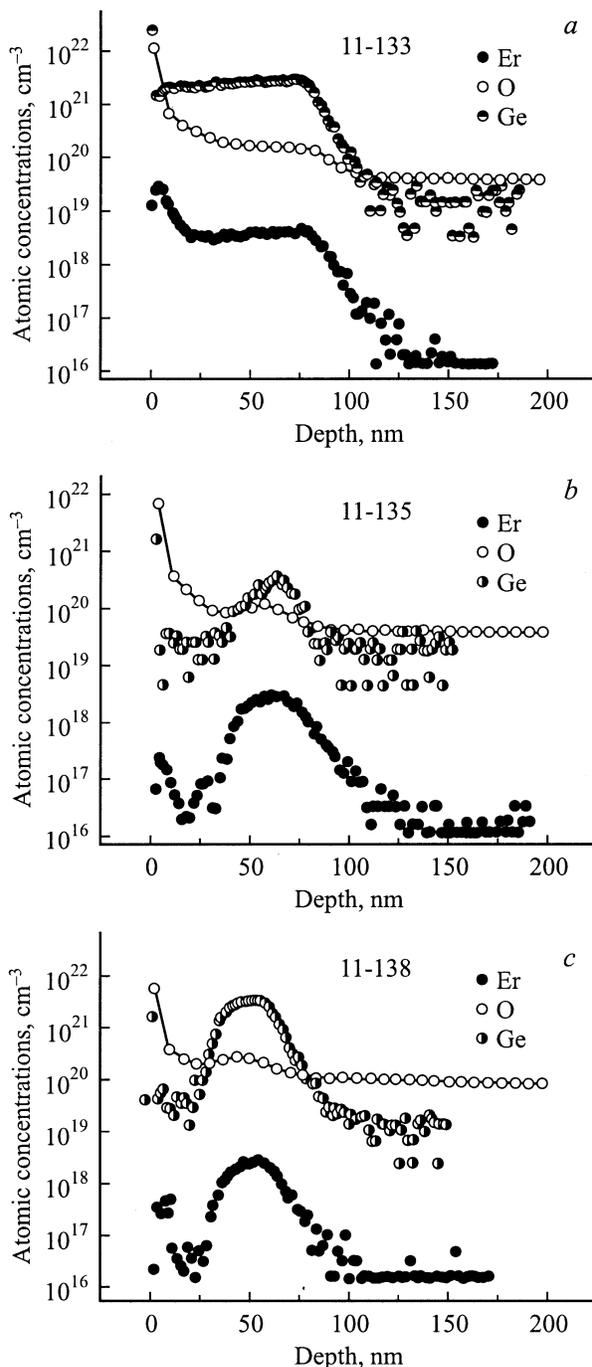


Рис. 1. Распределения концентрации атомов Ge, Er, O в гетероструктурах Si/Si_{1-x}Ge_x:Er/Si, выращенных из легированного эрбием кремниевого источника: *a* — $P_{\text{GeH}_4} = 2 \cdot 10^{-5}$ Торр, покрывающий слой не осаждался (структура 11-133); *b* — $P_{\text{GeH}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ Торр (структура 11-135); *c* — $P_{\text{GeH}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ Торр, к подложке приложен потенциал $V = -300$ В при выращивании слоя Si_{1-x}Ge_x:Er (структура 11-138).

($3-4$) $\cdot 10^{18}$ см⁻³ независимо от уровня содержания Ge в слое Si_{1-x}Ge_x. Резкость подъема концентрации Ge в слое Si_{1-x}Ge_x увеличивается с повышением давления германа, вводимого в камеру роста, а также с прило-

жением отрицательного потенциала к подложке. Наблюдаемые величины наклона профиля концентрации Ge на границе (покрывающий слой Si)/Si_{1-x}Ge_x (изменение концентрации на порядок на толщине 8–9 нм) и на границе слоя Si_{1-x}Ge_x с буферным слоем (изменение концентрации на порядок на толщине ~12 нм) предполагают достаточно резкие границы раздела в этих экспериментальных условиях. Более того, резкость профиля на границе (покрывающий слой Si)/Si_{1-x}Ge_x:Er могла быть еще большей. Она ограничена нерезким изменением давления германа в ростовой камере после прекращения подачи германа в камеру. После закрытия вентиля напуска германа определенное количество этого газа остается в камере и продолжает подпитывать растущий слой кремния германием до момента полной его откачки.

Захват Ge растущим слоем Si происходит так же, как любой другой примеси в процессе МЛЭ при легировании [9]. Первоначально на поверхности формируется адсорбционный слой Ge, который подпитывает растущий слой. Поверхностная сегрегация Ge приводит к нерезкому профилю слоя Si_{x-1}Ge_x на гетерогранице.

Наши данные свидетельствуют, что в процессе сублимации кремния в среде германа при температуре роста ~500°C сегрегация Ge сводится к минимуму. Этому способствует, вероятно, непрерывное покрытие поверхности роста атомами водорода, которые образуются при диссоциации GeH₄. Поверхностный водород может влиять на кинетику сегрегации Ge в процессе роста гетероструктур Si/Si_{1-x}Ge_x, подавляя в результате поверхностную сегрегацию. Адсорбированный на поверхности водород выступает в роли сурфактанта [6,10].

В потоке атомов Si из сублимирующего источника имеются ионы Si⁺. Поэтому приложение отрицательного потенциала к подложке в процессе роста слоя Si_{1-x}Ge_x приводит к ускорению ионов Si⁺ в направлении поверхности роста. Они воздействуют на атомы Ge, Er и O, способствуя их захвату растущим слоем [8].

Тот факт, что резкость профиля концентрации Er возрастает с ростом содержания Ge, указывает на влияние Ge на поверхностную сегрегацию этой примеси.

Исследуемые структуры излучают на длине волны 1.54 мкм (~6500 см⁻¹) при оптической накачке. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции, связанные с внутрицентровым переходом ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} иона Er³⁺ в матрице твердого раствора Si_{1-x}Ge_x, приведены на рис. 2. Кроме того, заметный вклад в люминесценцию вблизи 6500 см⁻¹ дает, по-видимому, и линия дислокационной люминесценции D1 на 6549 см⁻¹, что подтверждается наблюдением интенсивной линии дислокационной люминесценции D2 на 7057 см⁻¹ [11]. В линейчатом спектре наиболее интенсивная серия линий изолированного эрбиевого центра Er–O1 [12] с аксиальной симметрией кристаллического окружения иона Er³⁺ (наиболее интенсивная линия в серии имеет максимум на частоте 6508 см⁻¹). В интервале 6510–6550 см⁻¹ наблюдаются также отдельные линии

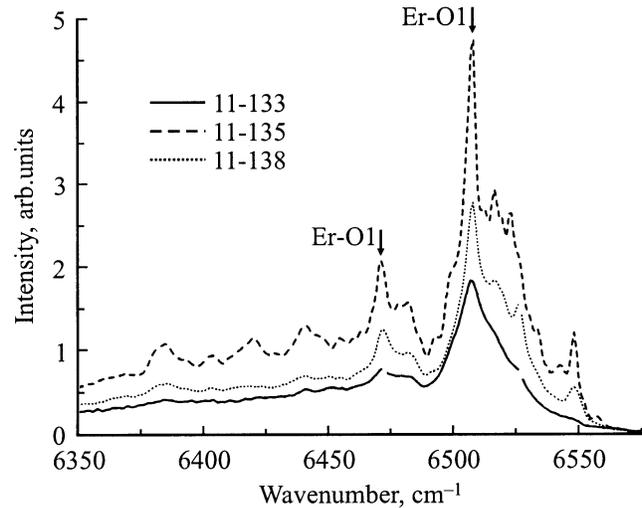


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов 11-133, 11-135 и 11-138 (область эрбиевой люминесценции). Стрелками показаны две наиболее интенсивные линии центра Er–O1.

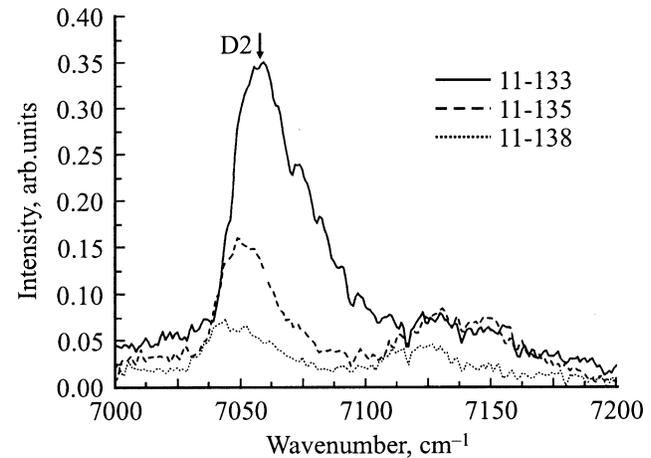


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов 11-133, 11-135 и 11-138 (дислокационная линия D2).

низкосимметричных эрбиевых комплексов с кислородом и дефектами [12]. Положение и относительные интенсивности линий центра Er–O1 совпадают с таковыми в структурах Si:Er, изготовленных методом сублимационной МЛЭ при температуре роста $\lesssim 500^\circ\text{C}$. С увеличением содержания Ge в структурах 11-135, 11-138 и 11-133 интенсивность эрбиевой люминесценции падает (особенно сильно для линейчатого спектра изолированных центров), несмотря на возрастание общего количества эрбия (см. рис. 1). Возможной причиной уменьшения интенсивности эрбиевой люминесценции является возникновение дислокаций, плотность которых растет с увеличением концентрации германия. Это создает, во-первых, альтернативный канал рекомбинации экситонов [13] и снижает тем самым эффективность возбуждения эрбиевых центров; действительно, дислока-

ционная линия $D2$ имеет наибольшую интенсивность в спектре структуры 11-133 с максимальным содержанием германия и минимальной фотолуминесценцией эрбия (см. рис. 3). Во-вторых, рост локальных напряжений, связанных с дислокациями, приводит к уширению линий и соответствующему уменьшению интенсивностей.

4. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при выращивании гетероструктур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}/\text{Si}(100)$ методом сублимационной МЛЭ в среде германа германий способствует захвату эрбия растущим слоем кремний–германий. Резкость профиля распределения концентрации эрбия увеличивается по мере повышения содержания германия в слое. Распределение самого германия на границах гетероструктуры тоже достаточно резкое, что свидетельствует о практическом подавлении поверхностной сегрегации германия в процессе роста. Этому, вероятно, способствует пассивирующая поверхность роста водород, который образуется при диссоциации GeH_4 и выступает в роли сурфактанта. Полученные структуры демонстрируют интенсивную люминесценцию, связанную с внутрицентровым переходом в ионе Er^{3+} .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 01-01-02001БНТС, 99-03-32757 и 01-02-16439), МНТП „Фундаментальная спектроскопия“ (проект 08.02.043), проектов INTAS 99-1872 и NWO 047.009.013.

Список литературы

- [1] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haude, J. Schneider. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 381 (1985).
- [2] J. Stimmer, A. Reittinger, G. Abstreiter, H. Holbrecher, Ch. Buchal. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**, 15 (1995).
- [3] E. Neuteld, A. Sticht, A. Luigan, K. Brumer, G. Abstreiter. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (21), 3061 (1998).
- [4] R. Serna, M. Lohmeier, P.M. Zagviin, E. Vlieg, A. Polman. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1385 (1995).
- [5] K. Miyashito, Y. Shiraki, D.C. Houghton, S. Fukatsu. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (2), 235 (1995).
- [6] N. Ohtani, S. Mokler, M.H. Xie, J. Zhang, B.A. Joyce. *Japan. J. Appl. Phys.*, **33**, 2311 (1994).
- [7] С.П. Светлов, В.Г. Шенгуров, В.Ю. Чалков, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, Ю.Н. Дроздов. *Изв. РАН, сер. физ.*, **65** (2), 204 (2001).
- [8] В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков, Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Б.А. Андреев, М.В. Степихова, Д.В. Шенгуров, L. Palmeshofer, H. Ellmer. *ФТП*, **35** (8), 954 (2001).
- [9] G.E. Becker, J.C. Bean. *J. Appl. Phys.*, **48**, 3395 (1997).
- [10] H. Wado, T. Shimizu, M. Ishida, T. Nakamura. *J. Cryst. Growth*, **147**, 320 (1995).
- [11] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.-H. Kusters, H. Alexander. *Appl. Phys. A*, **36**, 1 (1985).
- [12] H. Przybylinska, W. Yantsch, Yu. Suprin-Belevitch, M. Stepihova, L. Palmeshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. *Phys. Rev. B*, **54**, 2532 (1996).

- [13] Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, А.О. Солдаткин, М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **43** (6), 979 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescent erbium-doped silicon–germanium solid solution layers grown by molecular-beam epitaxy

V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, V.Ju. Chalkov, B.A. Andreev*, Z.F. Krasil'nik*, B.Ya. Ber†, Ju.N. Drozdov*, A.N. Yablonsky*

Physical-Technical Research Institute at Nizhny Novgorod State University,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603000 Nizhny Novgorod, Russia

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

Abstract Epitaxial growth of erbium-doped $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers has been performed by sublimation molecular-beam epitaxy of Si in the german (GeH_4) atmosphere. To grow Er-doped layers, we applied a polycrystalline Si plate previously doped with Er taken as a source for both the Er and Si fluxes. The $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{Er}$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) interface has been studied by means of the secondary-ion mass spectrometry. Sharper interfaces were obtained for Er and Ge as well, their surface segregation being significantly reduced. This indicates, that the „surfactant“ effect hydrogen takes place here. Promising results have been obtained also on Er-doped $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ samples.