

06

## Легирование кремния эрбием методом имплантации атомов отдачи

© К.В. Феклистов, Д.С. Абрамкин, В.И. Ободников, В.П. Попов

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск  
E-mail: kos@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2015 г.

С целью достижения сильного приповерхностного легирования кремния эрбием в работе апробирован метод имплантации атомов отдачи. В этом методе через тонкую пленку эрбия на поверхности проводилась имплантация ионами аргона с энергией 250 keV, в результате чего выбитые из пленки атомы отдачи эрбия внедрялись в кремний. Таким способом было проведено внедрение эрбия до концентрации  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  на глубину чуть более десяти нанометров. Для формирования стабильных и оптически активных комплексов  $\text{ErO}_n$  дополнительно было выполнено внедрение атомов отдачи кислорода. В процессе последующей термообработки около половины дозы внедренного эрбия переходит в  $\text{SiO}_2$  на поверхности. Основная доля эрбия, оставшаяся в кремнии после термообработок, является оптически неактивной.

Эрбий считается перспективным легирующим элементом для создания интегрированных оптоэлектронных приборов на кремнии. Его оптический переход  $\text{Er}^{+3} : {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$  попадает в диапазон наименьших потерь оптоволоконных линий. Несмотря на длительные и обширные исследования, представленные в обзорах [1–3], остается нерешенным ряд задач на этом направлении.

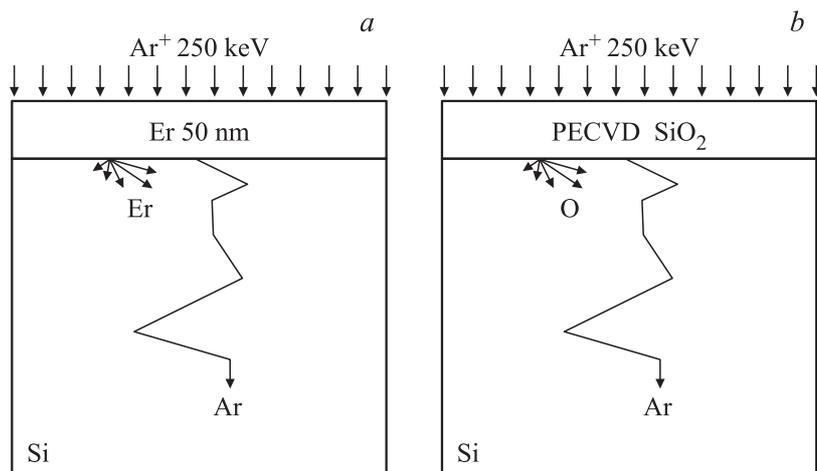
Одной из важнейших является технологическая задача сильного легирования кремния атомами эрбия в оптически активном состоянии. Как известно из литературы, оптически активный комплекс эрбия в кремнии представляет собой одиночный атом эрбия, окруженный 6–8 атомами кислорода:  $\text{ErO}_n$  ( $n = 6–8$ ) [1,3]. Равновесная растворимость эрбия в кремнии составляет около  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [4]. Методом ионной имплантации можно внедрить эрбий до более высоких концентраций. Однако начиная с концентрации эрбия  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  наблюдается линейный рост концентрации преципитатов эрбия [5]. Этот порог преципитации был преодолен имплантацией эрбия в предварительно аморфизованный

кремний с последующей его рекристаллизацией [2,6]. Однако при этом происходит сегрегация эрбия в аморфную фазу и его накопление к поверхности в процессе рекристаллизации. Дополнительное внедрение атомов кислорода позволяет улучшить захват эрбия в кремний в процессе рекристаллизации и способствует формированию оптически активных кластеров  $\text{ErO}_n$ . Рост легированных эрбием пленок методом молекулярно-лучевой эпитаксии так же характеризуется сегрегацией эрбия на поверхности, и аналогично совместное легирование кислородом улучшает захват эрбия в кремнии [7]. Вышеперечисленными методами достигается высокая полная концентрация эрбия в кремнии ( $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Тем не менее концентрация оптически активных атомов на порядки ниже. Например, в [2] она оценивается как  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

С целью создания приповерхностного сильного легирования кремния эрбием на малую глубину в работе апробирован метод имплантации атомов отдачи. Для удержания атомов эрбия в кремнии и увеличения оптической активности внедренных атомов эрбия применена совместная имплантация атомов отдачи эрбия и кислорода.

В методе имплантации атомов отдачи в пластины кремния Чохральского КДБ-10 (удельное сопротивление  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ) с ориентацией поверхности (100) через пленку 50 nm напыленного Er были имплантированы ионы  $\text{Ag}^+$  с энергией 250 keV с двумя дозами:  $2 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (рис. 1, *a*). При этом ионы  $\text{Ag}^+$  — первичные — передают часть своей энергии атомам эрбия и те — атомы отдачи, проникают в подложку кремния вблизи поверхности. Сами атомы Ag проникают примерно на 200 nm в подложку. После чего пленка эрбия снималась и затем осаждалась пленка  $\text{SiO}_2$  толщиной 50 nm методом PECVD. Далее, имплантацией ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией 250 keV и дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  через пленку  $\text{SiO}_2$  была проведена имплантация атомов отдачи O (рис. 1, *b*). Кроме того, был подготовлен контрольный образец с традиционной имплантацией ионов  $\text{Er}^+$  с энергией 250 keV и дозой  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Все образцы отжигались при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 1 h в атмосфере  $\text{N}_2$ .

Измерение профилей эрбия проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на установке MIQ-256 (CAMECA-RIBER). В контрольном образце, имплантированном эрбием, профиль концентрации эрбия нормировался по глубине на средний проецированный пробег имплантации ( $R_p = 92 \text{ nm}$ , SRIM-2008 [8]). Нормировка по абсолютной концентрации выполнялась на дозу имплантации. В образцах с имплантацией атомов отдачи эрбия нормировка профиля по

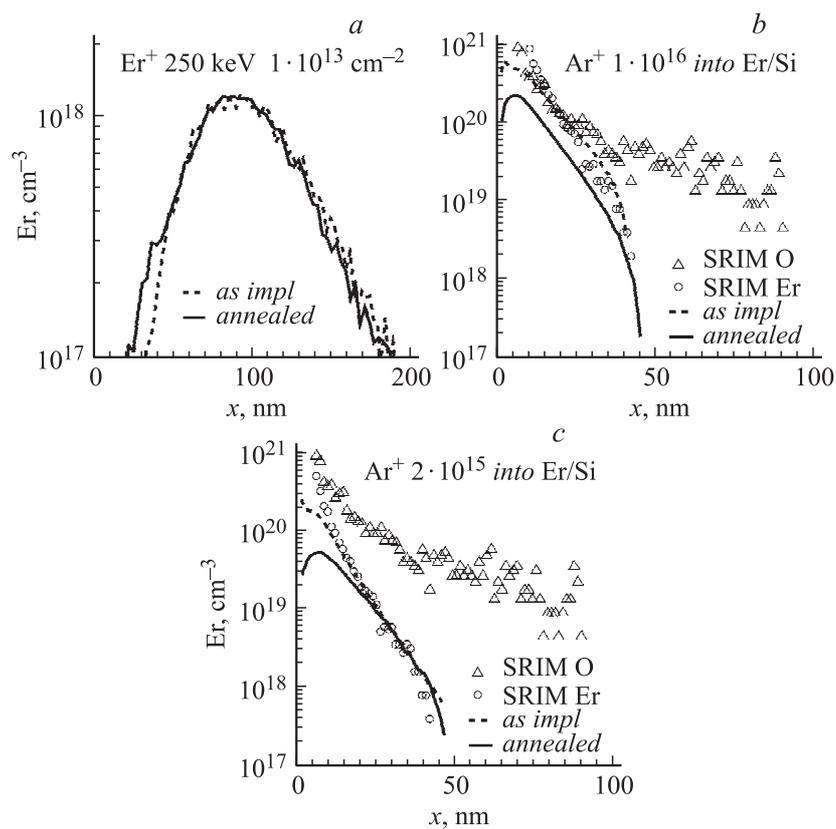


**Рис. 1.** Иллюстрация метода имплантации атомов отдачи Er (*a*) и O (*b*) с помощью имплантации ионов Ar<sup>+</sup> через тонкую пленку осажденного Er и SiO<sub>2</sub> соответственно.

глубине осуществлялась по глубине ямки травления МСВИ. Абсолютная концентрация эрбия рассчитывалась с помощью нормировочного коэффициента, полученного в контрольном образце.

Возбуждение стационарной фотолюминесценции (ФЛ) проводилось GaN лазерным диодом с энергией кванта излучения 3.06 eV и плотностью мощности 50 W/cm<sup>2</sup>. Измерения проведены при температуре 5 К. Спектр излучения анализировался двойным решеточным монохроматором СДЛ-1 и регистрировался с помощью Ge-детектора, охлаждаемого жидким азотом.

На рис. 2 представлены МСВИ профили эрбия после имплантации и отжига в контрольном образце, имплантированном эрбием (рис. 2, *a*), и в образцах, имплантированных аргоном дозой  $1 \cdot 10^{16}$  (рис. 2, *b*) и  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (рис. 2, *c*) с внедренными атомами отдачи эрбия и кислорода. Перед измерениями образцов был снят SiO<sub>2</sub> с поверхности. В контрольном образце профиль эрбия после термообработки не меняется (рис. 2, *a*). Оценка коэффициента диффузии эрбия дает величину менее  $1 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/s, что согласуется с литературными данными [1,9].



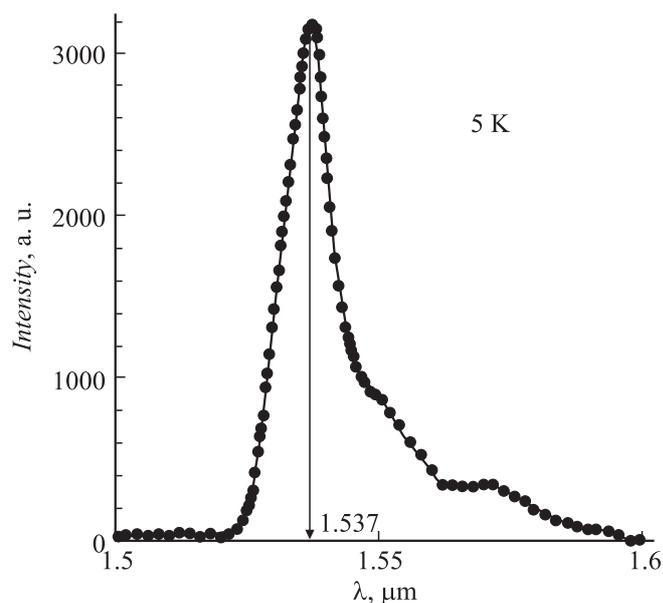
**Рис. 2.** МСВИ-профили эрбия после имплантации (as impl) и отжига (annealed) в образцах: контрольном с традиционно имплантированным эрбием (a) и с внедренными атомами отдачи эрбия и кислорода для двух доз первичной имплантации  $Ar^+$ :  $1 \cdot 10^{16}$  (b) и  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (c). (SRIM Er) и (SRIM O) — расчетные профили имплантации атомов отдачи эрбия и кислорода соответственно.

Экспериментальные профили имплантированных атомов отдачи эрбия (as impl) хорошо совпадают с расчетными (SRIM Er на рис. 2, b, c), кроме приповерхностной области 10 nm. По-видимому, это связано с тем, что программа SRIM не учитывает реакцию способность

атомов отдачи Er с SiO<sub>2</sub> на поверхности в процессе имплантации атомов отдачи O (рис. 1, *b*).

После отжига в кремнии остается только около половины от исходной дозы внедренных атомов отдачи эрбия (рис. 2, *b, c*, см. таблицу), следовательно, остальные уходят в SiO<sub>2</sub> на поверхности. Поскольку применялись аморфизирующие дозы имплантации ионов Ag, то в процессе рекристаллизации кремния часть атомов Er сегрегирует к поверхности [2,6] и реагирует с SiO<sub>2</sub>. В силу высокой реакционной способности атомов эрбия с атомами кислорода (энтальпия образования Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет  $-453.6 \text{ kcal/mol}$  [10]) Er реагирует с SiO<sub>2</sub> с формированием силиката эрбия Er–Si–O [11]. Сегрегация Er в SiO<sub>2</sub> особенно заметна на рис. 2, *b*, где соотношение атомов Er и O (SRIM O) примерно 1:1. Пользоваться расчетным значением (SRIM O) в качестве профиля O уместно начиная с глубины 10 nm, поскольку, как было показано выше на примере профилей эрбия, расчет SRIM не соответствует МСВИ на меньшей глубине. В этом случае атомов кислорода оказывается недостаточно для формирования стабильных кластеров ErO<sub>*n*</sub> (*n* = 6–8). При этом в окисел уходит в 1.5 раза больше атомов Er, чем остается в кремнии (см. таблицу). На рис. 2, *c* соотношение атомов Er и O (SRIM O) примерно 1:5–1:10, что соответствует формированию стабильных кластеров ErO<sub>*n*</sub> (*n* = 6–8). Поэтому в глубине образца, где выполняется это соотношение, профили Er после имплантации и отжига совпадают, т.е. сегрегация эрбия отсутствует (рис. 2, *c*). В кремнии при этом остается в 1.5 раза больше атомов Er, чем уходит в окисел (см. таблицу). Сегрегацию эрбия в окисел на поверхности подтверждает и тот факт, что в контрольном образце диффузия эрбия не наблюдалась. Таким образом, захват и удержание атомов эрбия в решетке кремния с помощью атомов кислорода оказались не выполненными непосредственно у поверхности из-за недостаточной концентрации кислорода для формирования стабильных кластеров ErO<sub>*n*</sub> (*n* = 6–8), сегрегации эрбия к поверхности при рекристаллизации аморфизованного кремния и дальнейшего взаимодействия с SiO<sub>2</sub>.

В контрольном образце, имплантированном кремнием, а также в образцах, имплантированных атомами отдачи Er и O, были измерены спектры стационарной фотолуминесценции. Чтобы отделить вклад ФЛ эрбия, сегрегированного в SiO<sub>2</sub>, от эрбия, оставшегося в кремнии, были измерены образцы после отжига с оставленным на поверхности SiO<sub>2</sub> и без него. Полученные спектры ФЛ соответствуют литературным



**Рис. 3.** Спектр стационарной фотолюминесценции в контрольном образце, имплантированном эрбием.

данным [1–3]. Типичный спектр ФЛ контрольного образца представлен на рис. 3. В таблице приведены интегральные по спектру интенсивности ФЛ образцов без окисла ( $I_{PL}$  Er в Si) и с окислом ( $I_{PL}$  Er в SiO<sub>2</sub>) в сопоставлении со слоевой концентрацией эрбия, оставшегося в кремнии (D(Er) в Si) и сегрегированного в SiO<sub>2</sub> (D(Er) в SiO<sub>2</sub>).

Как можно видеть из таблицы, самая сильная ФЛ наблюдается в контрольном образце, при том, что доза эрбия в нем на порядок ниже. Известно, что сечение возбуждения эрбия по механизму рекомбинации электрон-дырочных пар в кремнии на 5 порядков выше, чем по механизму прямого поглощения фотона атомом эрбия ( $3 \cdot 10^{-15}$  и  $2.7 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>) [3,12,13]. Используемое в работе возбуждение на длине волны 405 nm позволяет реализовать первый механизм в кремнии и второй в SiO<sub>2</sub>, возбуждая довольно высокий внутренний уровень Er<sup>3+</sup>  ${}^4I_{9/2}$  24457.2 cm<sup>-1</sup> [14,15] с последующей релаксацией до наблюдаемого перехода  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Именно из-за столь различных сечений

Исследуемые образцы: контрольный и с внедренными атомами отдачи Er и O после отжига, с сохраненным SiO<sub>2</sub> на поверхности и без него. Представлены измеренные слоевые концентрации эрбия ( $D(\text{Er})$ ), сегрегированного в SiO<sub>2</sub>, и оставшегося в кремнии, и соответствующие им интегральные интенсивности ФЛ ( $I_{PL}$ )

Образцы	Характеристики			
	$D(\text{Er})$ в Si, $\text{cm}^{-2}$	$D(\text{Er})$ в SiO <sub>2</sub> , $\text{cm}^{-2}$	$I_{PL}$ Er в Si	$I_{PL}$ Er в SiO <sub>2</sub>
Контрольный, имплантация Er	$1 \cdot 10^{13}$		500	
Имплантация атомов отдачи Er и O $D(\text{Ar}) = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$3 \cdot 10^{14}$	$4.7 \cdot 10^{14}$	16	160
Имплантация атомов отдачи Er и O $D(\text{Ar}) = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	14	30

возбуждения интенсивность ФЛ в кремнии, имплантированном эрбием, оказалась выше, чем у эрбия, сегрегированного в SiO<sub>2</sub>.

В пределах экспериментальной погрешности наблюдается прямая зависимость интенсивности фотолуминесценции от количества эрбия, сегрегированного в окисел ( $160 : 30 = 5.3$  и  $4.7 : 1.1 = 4.3$ , см. таблицу). Это подтверждает, во-первых, данные МСВИ о сегрегации эрбия в SiO<sub>2</sub> на поверхности. Кроме того, можно сделать вывод о том, что именно эрбий, сегрегированный в поверхностный SiO<sub>2</sub>, дает основной вклад в фотолуминесценцию образцов с имплантированными атомами отдачи Er.

После снятия SiO<sub>2</sub> ФЛ атомов отдачи эрбия, оставшихся в кремнии после отжига — самая слабая (см. таблицу). Она слабее, чем в контрольном образце, несмотря на большую дозу эрбия, и слабее, чем ФЛ от эрбия в SiO<sub>2</sub>, несмотря на большее сечение возбуждения. А кроме того, она не зависит от дозы эрбия, сохранившегося в кремнии (таблица: соотношение интенсивностей 16:11 для доз 3:1.4), т.е. основная доля атомов отдачи эрбия, оставшихся в кремнии, оптически не активна. В отличие от контрольного образца (рис. 2, *a*) в данном случае превышен порог преципитации эрбия  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [5] (рис. 2, *b, c*), и

основная доля эрбия, по-видимому, находится в преципитатах. Но даже если оценить дозу оптически активных атомов эрбия с концентрацией  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  на глубину до 50 nm (рис. 2, *b, c*), то получим величину  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Сравнивая ее с дозой имплантированного кремния  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , видно все равно непропорционально слабую ФЛ (соотношение доз 5:10, а соотношение интенсивностей 14–16:500, см. таблицу). Отсюда можно сделать вывод, что в случае имплантации атомов отдачи эрбия сильны потери на безызлучательную рекомбинацию на остаточных дефектах после рекристаллизации решетки кремния и дефектах, обусловленных близостью поверхности.

В заключение можно отметить, что в работе апробирован способ легирования кремния эрбием методом имплантации атомов отдачи. Было осуществлено внедрение атомов отдачи эрбия до концентрации  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  на глубину около десяти нанометров. В процессе последующей термообработки около половины внедренного эрбия сегрегировало в пленку  $\text{SiO}_2$  на поверхности. Используемая в работе концентрация атомов O, полученная совместной с Er имплантацией атомов отдачи, оказалась недостаточной для удержания эрбия в кремнии. В результате интенсивность ФЛ атомов отдачи Er в кремнии была слабее, чем в  $\text{SiO}_2$ , и слабее, чем для имплантированных атомов эрбия в кремнии в контрольном образце. Причиной тому является низкая концентрация оптически активных атомов отдачи эрбия и большие потери на безызлучательную рекомбинацию.

Работа выполнена при поддержке гранта программы президиума РАН 24.22.

## Список литературы

- [1] *Соболев Н.А.* // ФТП. 1995. Т. 29. С. 1153. [*Sobolev N.A.* // *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. 1995. V. 29. P. 1153.]
- [2] *Polman A.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1.
- [3] *Kenyon A.J.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. R65.
- [4] *Lockwood D.J.* *Light emission in silicon: from physics to devices.* Academic Press, 1998. P. 126.
- [5] *Eaglesham D.J., Michel J., Fitzgerald E.A., Jacobson D.C., Poate J.M., Benton J.L., Polman A., Xie Y.-H., Kimerling L.C.* // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. P. 2797.
- [6] *Polman A., Custer J.S., Snoeks E., van den Hoven G.N.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62. P. 507.

- [7] *Serna R., Lohmeier M., Zagwijn P.M., Vlieg E., Polman A.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 1385.
- [8] [www.srim.org](http://www.srim.org)
- [9] *Назыров Д.Э., Куликов Г.С., Малкович Р.Ш.* // *ФТП.* 1991. Т. 25. С. 1653. [*Nazirov D.E., Kulikov G.S., Malkovich R.S.* // *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov.* 1991. V. 25. P. 1653.]
- [10] *National Bureau of Standards, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Part 7.* Tech. Notes 270-7. P. 65.
- [11] *Choi C.J., Jang M.G., Kim Y.Y., Jun M.S., Kim T.Y., Song M.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 012903; *Choi C.J., Jang M.G., Kim Y.Y., Jun M.S., Kim T.Y., Song M.H.* // *Materials Transactions.* 2010. V. 51. P. 793.
- [12] *Hamelin N., Kik P.G., Suyver J.F., Kikoin K., Polman A., Schonecker A., Saris F.W.* // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 5381.
- [13] *Priolo F., Franzo G., Coffa S., Carnera A.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 4443.
- [14] *Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 4424.
- [15] *Gruber J.B., Henderson J.R., Muramoto M., Rajnak K., Conway J.G.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 477.