

Электрофизические свойства слоев Si:Er/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© О.В. Белова, В.Н. Шабанов, А.П. Касаткин, О.А. Кузнецов, А.Н. Яблонский*,
М.В. Кузнецов, В.П. Кузнецов[¶], А.В. Корнаухов, Б.А. Андреев*, З.Ф. Красильник*

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

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

(Получена 4 апреля 2007 г. Принята к печати 19 апреля 2007 г.)

Температурные зависимости концентрации и холловской подвижности электронов в эпитаксиальных слоях Si:Er/Si исследовались после их выращивания при $T = 600^\circ\text{C}$ и отжига при 700 и 900°C . Слои осаждались методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па. Энергетические уровни донорных центров, связанных с Er, расположены на глубине 0.21–0.27 эВ от дна зоны проводимости Si. В интервале 80–300 К холловская подвижность электронов в неотожженных эпитаксиальных слоях Si:Er была в 3–10 раз меньше подвижности в монокристаллах Cz-Si. После отжига слоев доля рассеяния электронов на донорных центрах Er заметно уменьшается.

PACS: 73.20.Nb, 73.40.Lg, 78.60.Fi, 85.30.Kk

1. Введение

Интерес к исследованию легированных эрбием кремниевых структур обусловлен возможностью создания на их основе светоизлучающих приборов для оптоэлектроники. К настоящему времени в таких структурах наблюдалось фото- и электролюминесценция (ФЛ и ЭЛ) на длине волны 1.54 мкм в широком интервале температур, включая комнатную. Эрбий, как легирующая примесь в кремнии, интересен и для других применений, поскольку примесные центры, связанные с Er, в эпитаксиальных слоях Si имеют ряд преимуществ по сравнению с другими примесными центрами.

1. Эрбий можно ввести в слои Si до большой концентрации 10^{19} – 10^{20} см⁻³, например, при выращивании методом сублимационной МЛЭ (СМЛЭ) [1,2]. При этом плотность дефектов кристаллической структуры, наблюдаемых в оптический микроскоп, остается относительно небольшой 10^2 – 10^4 см⁻² [3].

2. Отсутствие сегрегации эрбия на поверхности роста и медленная диффузия в объеме слоев позволяет вводить его в процессе СМЛЭ с контролируемой концентрацией и локализацией, например, в области нанометровой толщины [1].

3. При введении эрбия в кремний методами МЛЭ, СМЛЭ, ионной имплантации формируются донорные центры. Независимо от содержания Er концентрацию электронов проводимости в слоях Si:Er можно изменять в широких пределах ($4 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{20}$ см⁻³) путем солегирования донорами P, Sb или As в процессе СМЛЭ [1].

4. Спектры люминесценции Er в Si могут служить характеристикой качества эпитаксиальных слоев.

Энергетический спектр и концентрация электрически активных центров, связанных с эрбием, определяют

процессы возбуждения и температурного гашения люминесценции, свойства излучающих диодных структур Si:Er/Si. Вместе с тем электрофизические свойства эпитаксиальных слоев кремния, легированного эрбием, изучены недостаточно. В теоретической работе [4] высказано предположение, что на роль электрически активных центров, участвующих в процессе возбуждения ионов эрбия, наиболее подходят эрбий–кислородные комплексы, образующие двойной донорный уровень $E_c - (110-180)$ мэВ, энергия связи которого уменьшается с увеличением числа атомов кислорода в комплексе. В структурах, полученных методом ионной имплантации, измерения эффекта Холла показали наличие связанных с эрбием донорных уровней с энергией связи, изменяющейся при отжиге от $E_c - 118$ до $E_c - 145$ мэВ [5]. Для эпитаксиальных структур холловские данные отсутствуют и единственной оценкой энергии донорных уровней, связанных с эрбием, может служить энергия активации температурного гашения люминесценции в процессе „back transfer“ [6], составляющая величины от 117–125 [7] до 150 мэВ [8].

В настоящей работе анализируются температурные зависимости холловской подвижности и концентрации электронов в слоях Si:Er/Si. Цель — определение влияния примеси Er на электрофизические свойства слоев Si при введении Er методом СМЛЭ.

2. Методы получения и исследования

Слои Si:Er/Si выращивались методом СМЛЭ [1] на подложках p-Si (100) с удельным сопротивлением 10 Ом·см в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па, при температуре 600°C со скоростью 1 мкм/ч. Концентрация и подвижность носителей заряда в слоях измерялась холловским

[¶] E-mail: Kuznetsov_VP@mail.ru

методом, холл-фактор принимался равным 1. Распределение концентрации носителей по толщине исследовалось электрохимическим вольт-фарадным методом, концентрация примесей — методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). Спектры фотолуминесценции регистрировались на фурье-спектрометре WOMEM DA3 с охлаждаемым германиевым фотоприемником.

Оценка энергии ионизации проводилась с помощью уравнения электронейтральности [9]:

$$\frac{n(n + N_a)}{N_d - N_a - n} = \frac{N_c}{g} \exp(-E_i/kT), \quad (1)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, g — фактор вырождения, E_i — энергия ионизации, n , N_a , N_d — концентрации электронов, акцепторной и донорной примеси соответственно.

3. Результаты и обсуждение

Исследования структур методом ВИМС показали, что при постоянном потоке от источника эрбий был расположен равномерно по толщине слоев Si:Er. Иллюстрацию этого можно найти в работе [1]. Равномерным по толщине слоев было и распределение концентрации электронов проводимости при 300 К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации электронов $n(T)$ в слое (93). Зависимость I получена непосредственно после выращивания слоя при 600°C, 2 — после отжига при 700°C в течение 30 мин, 3 — после отжига того же образца при 900°C в течение 30 мин. На рис. 1, 3, 4 эти слои обозначены соответственно цифрами 93₆₀₀, 93₇₀₀ и 93₉₀₀. Для сравнения на рис. 1 приведены измеренные нами зависимости $n(T)$ для двух образцов массивного кремния Si:P, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением 0.3 и 0.1 Ом·см. Из рис. 1 видно,

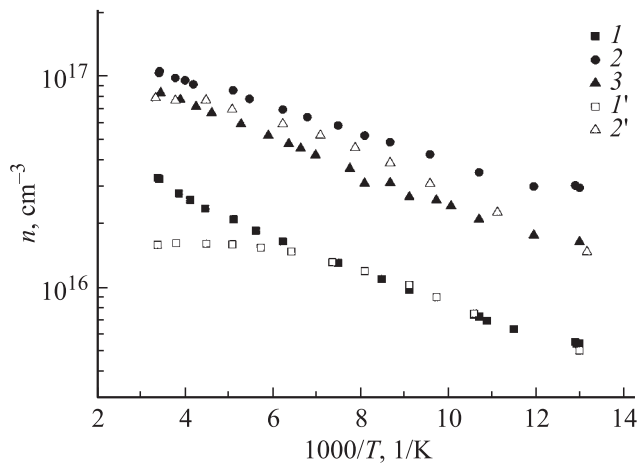


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций носителей тока в слоях Si:Er и в массивном кремнии Si:P. 1 — 93₆₀₀, 2 — 93₇₀₀, 3 — 93₉₀₀, 1' — Si:P (0.3 Ом·см), 2' — Si:P (0.1 Ом·см).

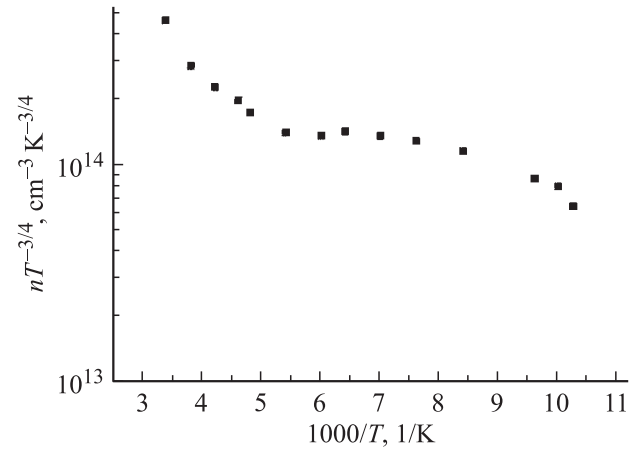


Рис. 2. Зависимость $\lg n \cdot T^{-3/4}$ от $10^3 T$. Слой 37, без отжига. $N_{Er} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

что для интервала 80–150 К зависимость I практически совпадает с зависимостью I' для массивного образца Si. Это значит, что в интервале 80–150 К в неотожженном слое Si:Er заброс носителей в зону проводимости идет с энергетического уровня, близкого к уровню P в Si ($E_c - 45.6$ мэВ). Это могут быть примеси P, Sb, попадающие в эпитаксиальные слои из источников Si:Er, так как в слоях Si, нелегированных Er, концентрация фоновых электрически активных примесей была значительно ниже, менее 10^{13} см^{-3} . Описание экспериментальной зависимости I на рис. 1 теоретическим выражением (1) в интервале 80–150 К показало, что концентрация мелких доноров в неотожженном слое 93₆₀₀ составляет $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а их энергия ионизации ~ 44 мэВ. Это значение близко к величине энергии ионизации фосфора в Si. По данным ВИМС, примесь фосфора действительно присутствует в наших слоях с концентрацией порядка 10^{16} см^{-3} . Для некоторых слоев Si:Er, например в слое 37₆₀₀, при $T < 150$ К наблюдалась (рис. 2) область истощения мелкого уровня. Концентрация электронов в слоях Si:Er после отжига заметно увеличивалась (рис. 1). Этого не происходило, если отжигать эпитаксиальные слои, выращенные в аналогичных условиях, но легированные только фосфором, следовательно, при введении эрбия в Si в процессе отжига формируются мелкие донорные центры.

При $T > 150$ К для образца 93₆₀₀ плато области истощения мелких доноров на уровне $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ не наблюдается (рис. 1), что связано с ионизацией более глубоких донорных центров Er. Такие зависимости характерны и для других слоев Si:Er, например для слоя 37₆₀₀ (рис. 2). С помощью (1) мы оценили энергию E_i в слое 93₆₀₀ в интервале 150–300 К. За концентрацию электронов, заброшенных с ГУ центров Er в зону проводимости Si, принималась разность между концентрацией электронов в слое и концентрацией мелких доноров ($1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Для оценки энергии ионизации необходимо было также знать суммарную концентрацию

электрически активных центров эрбия N_{act} . Для этого в ряде специальных опытов в слои вводилась компенсирующая акцепторная примесь — бор. Концентрация бора в слоях Si:Er:В увеличивалась до тех пор, пока не происходило изменение типа проводимости. Таким образом, мы определили, что в неотожженных слоях концентрация электрически активных донорных центров Er равнялась $\sim 1/3$ от концентрации атомов Er, измеренной методом ВИМС. Концентрация Er для слоя 93₆₀₀ составляла величину $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_{act} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и минимальная энергия ионизации донорных центров Er для слоя 93₆₀₀ — 210 мэВ. Зависимости $\lg(n \cdot T^{-3/4})$ от $10^3/T$ при $T > 150 \text{ К}$ нелинейные (см., например, рис. 2 для образца 37), что можно интерпретировать как существование нескольких донорных уровней или примесной зоны, начиная с $E_c - 210 \text{ мэВ}$. Значения E_i , близкие к указанным, были получены и для ГУ слоя 37₆₀₀. При вычислении E_i полагалось, что $N_a \ll n$.

В один из слоев Si:Er 95₆₀₀ (слой не отжигался) вводилась примесь бора с концентрацией $N_a = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эта концентрация была на порядок выше, чем концентрация мелких доноров, но на порядок меньше концентрации атомов Er ($5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Концентрация электронов при 300 К ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в этом слое, вследствие компенсации мелких доноров, равна концентрации электронов, заброшенных с ГУ центров Er в зону проводимости. Подставив в (1) значения n , $N_d = 0.3 \cdot N_{Er}$ и N_a для слоя 95₆₀₀, мы нашли значение E_i^{300} для центров эрбия 270 мэВ. Оно оказалось близким к значениям, найденным для слоев 93₆₀₀, 37₆₀₀. В отожженных слоях концентрация мелких доноров вырастала в 3–6 раз (рис. 1), поэтому ионизация ГУ становилась менее заметной.

На рис. 3 приведены температурные зависимости холловской подвижности электронов в слоях Si:Er и в массивном кремнии Si:P. 1 — 93₆₀₀, 2 — 93₇₀₀, 3 — 93₉₀₀; 1' — Si:P (0.3 Ом·см), 2' — Si:P (0.1 Ом·см).

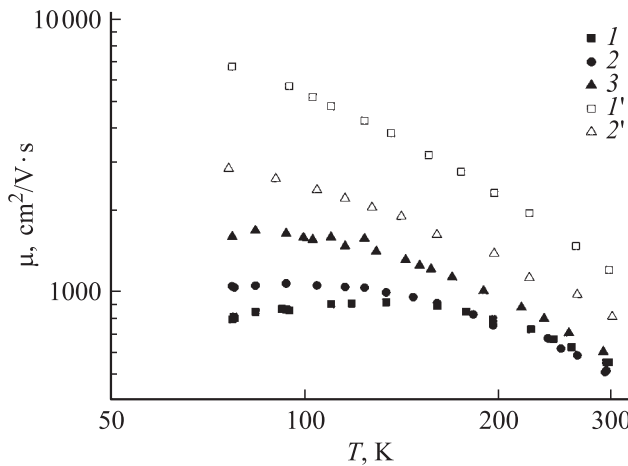


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности электронов в слоях Si:Er и в массивном кремнии Si:P. 1 — 93₆₀₀, 2 — 93₇₀₀, 3 — 93₉₀₀; 1' — Si:P (0.3 Ом·см), 2' — Si:P (0.1 Ом·см).

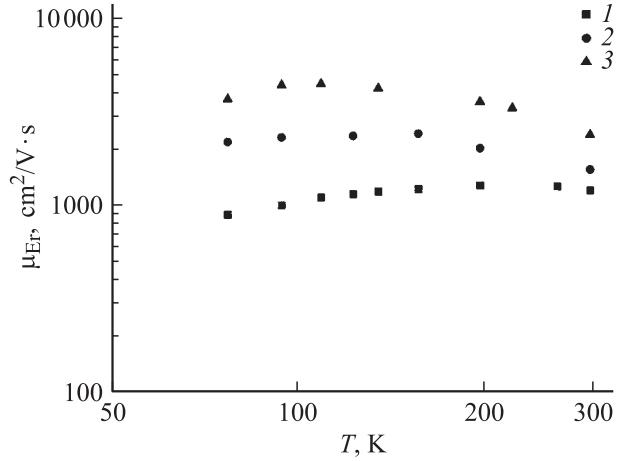


Рис. 4. Температурные зависимости холловской подвижности, обусловленной рассеянием на центрах Er. 1 — 93₆₀₀, 2 — 93₇₀₀, 3 — 93₉₀₀.

ценных методом Чохральского. Значения подвижности в массивных образцах Si:P, измеренные нами в интервале 80–300 К, не отличались от значений, полученных в работе [10]. Заметим, что в эпитаксиальных слоях Si, легированных Er, при концентрациях фосфора $10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ значения подвижности были такими же, как и в соответствующих образцах массивного Si в интервале 80–500 К [11]. Из рисунка видно, что при одинаковых температурах и близких концентрациях электронов значения подвижности в слоях Si:Er до и после отжига ниже, чем в соответствующих массивных образцах, где расстояние происходит только в фоновых и ионизованных мелких донорах. В неотожженном слое Si:Er (кривая 1) подвижность была в 3–10 раз ниже, чем в образцах Si:P (кривая 1'). Причина — дополнительное рассеяние электронов на нейтральных донорных центрах Er [3].

Подвижность μ_{Er} , обусловленная рассеянием только на центрах Er, оценивалась по формуле

$$\frac{1}{\mu_{Er}} = \frac{1}{\mu_{exp}} - \frac{1}{\mu_b}, \quad (2)$$

где μ_{exp} — измеренное значение подвижности в слое Si:Er, μ_b — подвижность в образце Si:P. Значения μ_{Er} для слоев Si:Er приведены на рис. 4. Для неотожженного слоя 93₆₀₀ μ_{Er} мало отличалась от μ_{exp} и слабо зависела от температуры в соответствии с моделью Эргинсоа [12]. Модель Эргинсоа предполагает, что центр рассеяния энергии электрона — водородоподобный нейтральный атом, погруженный в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ . Из [12] следует, что

$$\mu_{Er} = \frac{e^3 m_0}{20\epsilon (h/2\pi)^3 N_{act}} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^2 \frac{m_0}{m_c^*}, \quad (3)$$

где $m^* = 3(m_{||} \cdot m_{\perp}^2)^{1/3} / (m_{||}^{-1} + 2m_{\perp}^{-1}) m_0$ ($m_{||}$ — продольная эффективная масса электрона, m_{\perp} — поперечная

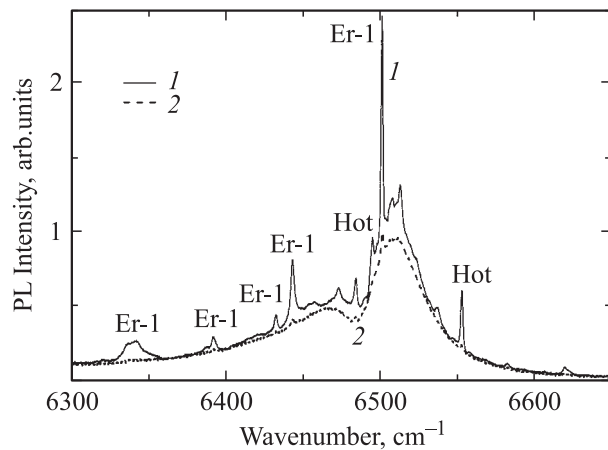


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции структуры 93 после отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ (1) и исходной (2), зарегистрированные при $T = 77\text{ K}$ с разрешением 0.2 cm^{-1} на фурье-спектрометре WOMEM DA3 с Ge-детектором при возбуждении аргоновым лазером мощностью $P = 200\text{ мВт}$ на длине волны 514 нм . 1 — 93_{600} , 2 — 93_{900} .

эффективная масса электрона, m_0 — масса электрона), h — постоянная Планка. Для $N_{\text{act}} = 7 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ из (3) получаем $\mu_{\text{Er}} = 4800\text{ cm}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ с величиной, близкую к μ_{Er} , найденной из эксперимента для слоя, отожженного при 900°C (рис. 4, кривая 3). Конечно, это согласие весьма приближенно, поскольку использовалось значение N_{act} для неотожженного слоя в предположении, что концентрация глубоких доноров, связанных с эрбием, не меняется в процессе отжига.

О наличии нескольких донорных центров, связанных с эрбием в эпитаксиальных слоях Si:Er, концентрация которых изменяется при термообработке, свидетельствует также и вид спектров люминесценции. В спектрах ФЛ слоя 93, приведенных на рис. 5, доминирует два типа излучающих центров, обусловленных различным штарковским расщеплением основного состояния иона Er^{3+} : изолированный кислородсодержащий центр Er-1 с серией узких линий и широкая полоса излучения, связанная с эрбием в SiO_2 -подобных преципитатах [2]. Отжиг при $T = 900^\circ\text{C}$ приводит к перераспределению относительных интенсивностей излучения двух центров (растет вклад центра Er-1), что в соответствии с представлениями об экситонном механизме возбуждения ФЛ эрбия можно объяснить изменениями концентрации различных донорных центров, участвующих в захвате экситонов с последующей передачей энергии во внутреннюю $4f$ -оболочку иона Er^{3+} . Изменения спектров ФЛ после термообработки были еще сильнее, если слои Si, однородно или селективно легированные Er, выращивались при более низкой температуре — 520°C [7].

Энергия ионизации глубоких донорных центров $210\text{--}270\text{ мэВ}$ в исследованных эпитаксиальных слоях удовлетворительно согласуется с рассчитанной в [4] энергией ионизации двухзарядного донора $E_c - 180\text{ мэВ}$,

связанного с излучающим эрбий-кислородным комплексом Er-1 (симметрия C_{2v}).

4. Заключение

Проведен анализ температурных зависимостей холловской подвижности и концентрации свободных электронов в слоях Si:Er, выращенных методом сублимационной МЛЭ. Показано, что мелкие доноры с энергией ионизации $\cong 44\text{ мэВ}$ формируются в процессе отжига эпитаксиальных слоев при $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$. Найдены уровни донорных центров Er с энергией ионизации в интервале $E_c - (210\text{--}270)\text{ мэВ}$, одним из которых является, по-видимому, рассчитанный в [4] двойной донор, связанный с эрбий-кислородным комплексом Er-1.

При исследовании холловской подвижности показано, что свободные электроны в слоях Si:Er теряют энергию, главным образом при столкновении с нейтральными донорными центрами Er. В отожженных кристаллах Si:Er эти потери, оставаясь значительными, уменьшались в 2–3 раза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-02-01304, 06-02-16563), RFBR-NWO (Project 047.011.2005.003) и Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова. ФТП, **34**, 519 (2000).
- [2] M.V. Stepikhova, B.A. Andreev, V.B. Shmagin, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, W. Jantsch, L. Palmethofer, H. Ellmer. Thin Sol. Films, **381** (1), 164 (2001).
- [3] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова, В.Н. Шабанов, А.П. Касаткин, С.В. Седова, Г.А. Максимов, З.Ф. Красильник, Е.В. Демидов. ФТТ, **47**, 99 (2005).
- [4] D. Prezzi, T.A.G. Eberlein, R. Jones, J.S. Filho, J. Coutinho, M.J. Shaw, P.R. Briddon. Phys. Rev., **71**, 245 203 (2005).
- [5] В.В. Емцев, В.В. Емцев (мл.), Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шеек, Й. Михель, Л.С. Кимерлинг. ФТП, **33** (6), 649 (1999).
- [6] A.A. Prokofiev, I.N. Yassievich, H. Vrielinck, T. Gregorkiewicz. Phys. Rev., **72**, 045 214 (2005).
- [7] C.A.J. Ammerlaan, D.T.X. Thao, T. Gregorkiewicz, B.A. Andreev, Z.F. Krasil'nik. Sol. St. Phenomena, **70**, 359 (1999).
- [8] S. Scalese, G. Franzo, S. Mirabella, M. Re, A. Terrasi, F. Priolo, E. Rimini, C. Spinella, A. Carnera. J. Appl. Phys., **88** (7), 4091 (2000).
- [9] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках (М., Мир, 1964) с. 91.
- [10] D. Long, J. Myers. Phys. Rev., **115** (5), 1107 (1959).
- [11] В.П. Кузнецов, Д.Ю. Ремизов, В.Н. Шабанов, Р.А. Рубцова, М.В. Степихова, Д.И. Крьюжков, А.Н. Шушунов, О.В. Белова, З.Ф. Красильник, Г.А. Максимов. ФТП, **40**, 868 (2006).
- [12] C. Erginsoy. Phys. Rev., **79**, 1013 (1950).

Редактор Л.В. Беляков

Electrophysical properties of Si:Er/Si layers grown by sublimation molecular-beam epitaxy

O.V. Belova, V.N. Shabanov, A.P. Kasatkin, O.A. Kuznetsov, A.N. Yablonsky, M.V. Kuznetsov, V.P. Kuznetsov, A.V. Kornaukhov, B.A. Andreev*, Z.F. Krasil'nik**

Physical and Technical Research Institute
of Nizhniy Novgorod State University,
603950 Nizhniy Novgorod, Russia

* Institute for Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhniy Novgorod, Russia

Abstract Temperature dependencies of electron concentration and Hall mobility have been studied in epitaxial Si:Er/Si layers grown at $T = 600^\circ\text{C}$ and annealed at 700 and 900°C. The layers have been grown by sublimation molecular-beam epitaxy in vacuum $\sim 10^{-5}$ Pa. Er-related donor centers with the ionization energies in the range 0.21–0.27 eV are determined. In the temperature range 80–300 K the Hall mobility of electrons in as grown Si:Er layers was 3–10 times less than in monocrystalline Cz-Si. After annealing of the layers the contribution of Er-related centers into electron scattering significantly decreases.