

Зависимость концентрации ионизованных доноров от температуры эпитаксии для слоев Si:Er/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© В.П. Кузнецов*+¶, В.Б. Шмагин⁺, М.Н. Дроздов⁺, М.О. Марычев[×], К.Е. Кудрявцев⁺,
М.В. Кузнецов*, Б.А. Андреев⁺, А.В. Корнаухов*, 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

× Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 6 мая 2010 г. Принята к печати 18 мая 2010 г.)

Исследована зависимость концентраций примеси Er и ионизованных доноров от температуры эпитаксии для слоев Si:Er/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии, до и после отжига. Слои n -Si:Er выращивались в интервале температур 400–800 °С и отжигались в атмосфере водорода при температуре 800 °С в течение 30 мин. Обсуждается возможная природа донорных центров.

1. Введение

Известно, что различные методы внедрения примеси эрбия в кремний с целью формирования светоизлучающих центров приводят к образованию доноров с различной энергией ионизации [1–3], играющих важную роль в передаче возбуждения от электронной подсистемы кристалла в $4f$ -оболочку иона Er^{3+} . Процесс формирования и природа указанных доноров остаются слабо исследованными. Последнее замечание относится в полной мере к слоям Si:Er, выращенным эпитаксиальными методами. Для структур, полученных методом ионной имплантации редкоземельных элементов и кислорода с последующим отжигом при $T = 700$ и 900 °С, имеются результаты холловских измерений, свидетельствующие об образовании трех групп доноров с энергиями ионизации от 40 до 150 мэВ. Доноры с малой энергией ионизации отнесены к кислородным термодонорам, а более глубокие доноры являются специфическими для различных редкоземельных примесей [1].

Для эпитаксиальных структур можно отметить работу [4], в которой изучалась связь суммарного содержания эрбия и кислорода с концентрацией электрически активных примесных центров в эпитаксиальных слоях кремния, выращенных традиционным методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с электронно-лучевым испарителем кремния и эффузионной ячейкой в качестве источника эрбия. Для этого метода было показано, что концентрация электрически активных примесных центров (доноров) в выращенных слоях была на 2 порядка величины меньше суммарного содержания эрбия ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и возрастала до $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в результате послеростового отжига. Доля электрически активных центров, относящихся к эрбию, зависела от со-

отношения концентрации эрбия и кислорода и достигала максимальной величины (~ 0.1 от введенного эрбия) при соотношении $[O]/[Er] = 6$.

Одним из перспективных методов получения излучающих структур Si:Er/Si является метод сублимационной МЛЭ [5], в котором источником паров Si и Er служат пластины поликристаллического Si, легированного примесью Er. Это отличие от традиционной МЛЭ приводит к существенным различиям электрофизических и излучательных свойств структур. Цель данной работы — определить зависимость концентрации ионизованных доноров (N_i), вводимых в слой Si:Er в процессе сублимационной МЛЭ, от температуры эпитаксии до и после отжига слоев.

2. Эксперимент

Структуры p -Si/ n -Si:Er и диодные структуры p/p^+ / n -Si:Er/ n^+ выращивались методом сублимационной МЛЭ [5] на подложках p -Si(100) с удельным сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ Па}$ со скоростью 1 мкм/ч . Слой p^+ легировался бором до 10^{19} см^{-3} , слой n^+ — фосфором до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Слои n -Si:Er выращивались при температурах в интервале 400–800 °С и имели толщину 0.6–0.7 мкм. Подложка с эпитаксиальным слоем разрезалась на несколько образцов. Одни исследовались непосредственно после роста, другие — после отжига в атмосфере водорода в течение 30 мин при $T = 800$ °С.

Распределения концентраций примесей Er, O, C в структурах определялись методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС). Меза-диоды готовились по обычной технологии, включающей напыление металла и фотолитографию. Концентрация ионизованных доноров определялась вольт-фарадным (C - V) методом.

¶ E-mail: kuznetsov_vp@mail.ru

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались на фурье-спектрометре BOMEM DA3 с охлаждаемым германиевым приемником. Спектры электролюминесценции (ЭЛ) измерялись на решеточном монохроматоре SP-150 (Action Research Corp.) с пельтье-охлаждаемым InGaAs-детектором.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Измерения концентрации Er и кислорода в слоях, выращенных методом сублимационной МЛЭ при $T = 580^\circ\text{C}$, проводились в ряде аналитических лабораторий. Полученные значения N_{Er} , по данным разных исследователей, отличались в пределах $(2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Указанные отличия были систематическими и, вероятно, обусловлены выбором эталонных образцов.

При постоянном потоке молекул Er от источника концентрация N_{Er} не изменялась по толщине слоев Si:Er. Наши исследования [6] переноса примесей P, As, Sb, Al, Ga из источников Si, легированных соответствующей примесью, показали, что их концентрации в слоях резко, по экспоненциальному закону, увеличивались с уменьшением температуры эпитаксии в интервале $400-800^\circ\text{C}$. Одна из главных причин этого — уменьшение десорбции примеси с поверхности роста. Такой закономерности не наблюдалось для Er. Концентрация N_{Er} для слоев, выращенных в интервале $400-800^\circ\text{C}$, оставалась примерно на уровне $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Известно, что способность ионов эрбия в кремнии быть источником люминесценции (излучающим центром) зависит от примесного окружения Er, которое изменяет симметрию кристаллического поля и делает разрешенными переходы в $4f$ -оболочке иона эрбия. Чаще всего такой солеглирующей примесью в методах ионной имплантации и традиционной МЛЭ является кислород, реже углерод. В МЛЭ для увеличения содержания кислорода в слоях Si:Er в процессе эпитаксии он напускается в рабочий объем до давления 10^{-7} Па .

Парциальное давление кислорода и углеродсодержащих газов в нашем рабочем объеме составляло 10^{-6} Па . Основным источником примесей кислорода и углерода вряд ли являлись пластины сублимирующего материала Si:Er, так как содержание этих примесей в исходных материалах, выращенных методом Чохральского, было на порядок меньше. Следует обратить внимание на следующее. Давление остаточных газов в рабочем объеме ростовой установки не сильно, но менялось в моменты включения или выключения сублимирующих источников. Концентрация кислорода и углерода в слоях соответствовала изменениям давления газов в рабочем объеме. Таким образом, приведенные факты позволяют предполагать, что источником примесей кислорода и углерода в исследуемых слоях n -Si:Er являются примеси остаточного вакуума. По данным ВИМС, концентрация кислорода и углерода в наших слоях на порядок или

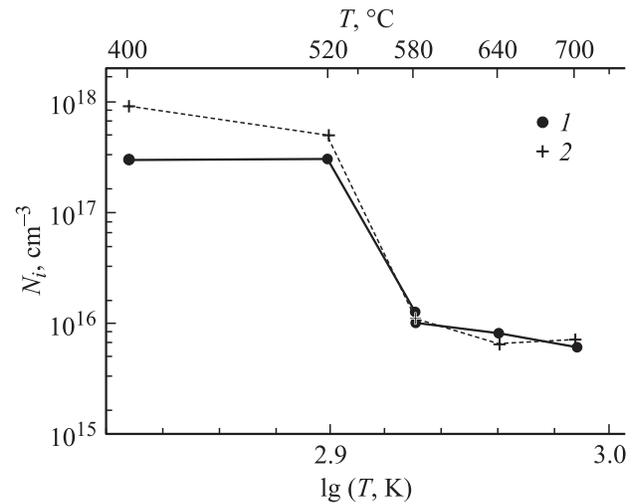


Рис. 1. Зависимости концентрации ионизованных доноров от температуры эпитаксии для слоев n -Si:Er: 1 — до отжига, 2 — после отжига.

более превышала концентрацию Er, т.е. обеспечивала, согласно [4], максимальное значение концентрации доноров. Содержание кислорода в слоях Si:Er было, по видимому, достаточным и для образования излучающих центров, включающих ионы эрбия. Во всяком случае намеренное увеличение на порядок давления остаточных газов в рабочем объеме во время эпитаксии не изменяло интенсивность фотолюминесценции.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации ионизованных доноров (N_i) в слоях n -Si:Er от температуры эпитаксии. Концентрация измерялась до (1) и после (2) 30-минутного отжига при 800°C . В слоях, выращенных при 580°C , концентрация ионизованных доноров была в пределах $(0.7-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В слоях, осажденных при 640 и 700°C , N_i оставалась на том же уровне и практически не менялась после отжига. N_i резко возрастала до $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при снижении температуры эпитаксии от 580 до 520°C и оставалась такой же для слоев, осажденных при 400°C .

Повышение температуры эпитаксии от 400 до $560-580^\circ\text{C}$ сопровождалось качественными изменениями спектров люминесценции структур Si:Er/Si в области перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} . Как показано на рис. 2, при температуре эпитаксии $T \approx 430^\circ\text{C}$ спектры люминесценции, характерные для структур с более низкой температурой роста, с множеством узких линий, относящихся к кислородсодержащим низкосимметричным излучательным центрам иона Er^{3+} (рис. 2, *a*), заменяются широкой линией излучения эрбия в SiO_x -подобных преципитатах (рис. 2, *b*) с небольшим вкладом люминесценции центра Er-1 [7]. Послеростовой отжиг слоев, выращенных при $T = 400-520^\circ\text{C}$, приводил к увеличению N_i в 1.5–2 раза до 10^{18} см^{-3} и одновременно к трансформации множества низкосимметричных центров в единственный кислородсодержащий излучатель-

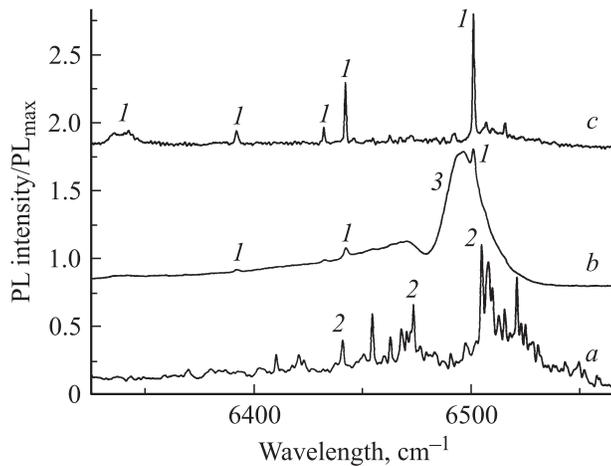


Рис. 2. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции эпитаксиальных структур Si:Er/Si, выращенных при T , °C: a — 430, b — 560, c — 430 и отжиг в течение 30 мин при $T = 800$ °C. На спектрах отмечены: 1 — линии излучательного центра Er-1, 2 — линии излучательного центра ErO-1 [10], 3 — широкая линия люминесценции эрбия в SiO_x-преципитатах.

ный центр Er-1 (рис 2, c) с симметрией $I (C_{2v})$ [8]. Отметим, что такая симметрия характерна для семейства кислородсодержащих двойных термодоноров в кремнии (TDDi) [9]. Существенных изменений, связанных с отжигом, в спектрах люминесценции структур, выращенных при $T > 560$ °C, не происходит [10].

Влияние температуры роста структур на процессы формирования доноров и характер спектров люминесценции позволяют предположить, что в процессе роста при $T = (520-400)$ °C эпитаксиальных слоев кремния с высоким содержанием кислорода происходит формирование семейства двойных термодоноров TDDi (максимальная энергия ионизации нейтрального донора 69.2 мэВ) [9]. Действительно, скорость формирования TDDi при термообработке кремния резко растет при уменьшении температуры от 530 до 450°С [9]. Предположение об образовании кислородсодержащих термодоноров TDDi в процессе роста эпитаксиальных слоев Si:Er требует более детального обоснования, поскольку отмеченное выше увеличение концентрации доноров после отжига при $T = (800-900)$ °C структур с низкой температурой эпитаксии противоречит известному факту уменьшения концентрации термодоноров вследствие образования неактивных кислородных преципитатов при повышении температуры отжига кремния до $T \geq 600$ °C.

Формирование доноров оказывает решающее влияние на электролюминесценцию структур. Вольт-амперные характеристики диодов, изготовленных на всех исследованных структурах, были хорошего качества независимо от температуры эпитаксии и отжига. Напряжение пробоя диодов коррелировало с концентрацией N_i , определенной в слоях n -Si:Er C - V -методом. Электролюминесценция наблюдалась лишь в тех диодных структурах, в

которых концентрация ионизованных доноров в слоях n -Si:Er составляла $10^{17}-10^{18}$ см⁻³, и не регистрировалась для структур с $N_i \approx 10^{16}$ см⁻³. Отметим, что зависимость интенсивности эрбиевой ЭЛ от N_i практически повторяла аналогичную зависимость, обнаруженную для серии диодных структур, в которых концентрация доноров варьировалась путем дополнительного легирования слоя n -Si:Er, выращенного при 580°С, сурьмой [11,12]. После отжига параметры электролюминесценции изменялись только в структурах, выращенных при 520 и 400°С, в которых отжиг приводил к увеличению концентрации доноров.

4. Заключение

Обнаружено резкое (до полутора порядков величины) возрастание концентрации ионизованных доноров N_i в слоях n -Si:Er при уменьшении температуры эпитаксии слоев: от 10^{16} см⁻³ при $T \geq 580$ °C до $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ при $T \leq 520$ °C. Концентрация эрбия в слоях n -Si:Er не зависела от температуры эпитаксии. Концентрация ионизованных доноров практически не изменялась после отжига при 800°С в течение 30 мин. Предполагается, что доноры, формируемые в процессе сублимационной МЛЭ структур Si:Er/Si, относятся к классу двойных термодоноров TDDi [9].

Источники финансирования работы: РФФИ (гранты № 07-02-01304 и 09-02-00898), гранты NWO047.011.2005.003 и Рособразования (РНП № 2.1.1.3615).

Список литературы

- [1] V.V. Emtsev, V.V. Emtsev Jr., D.S. Poloskin, E.I. Shek, N.A. Sobolev, J. Michel, L.C. Kimerling. *Physica B*, **273-274**, 346 (1999).
- [2] I. Izeddin, M.A.J. Klik, N.Q. Vinh, M.S. Bresler, T. Gregorkiewicz. *PRL* **99**, 077 401 (2007).
- [3] 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. *ФТП*, **42**, 136 (2008).
- [4] S. Scalse, G. Franzo, S. Mirabella, M. Re, A. Terrasi, F. Priolo, E. Rimini, C. Spinella, A. Carnera. *J. Appl. Phys.*, **88** (7), 4091 (2000).
- [5] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова. *ФТП*, **34**, 519 (2000).
- [6] Б.А. Андреев, А.Ю. Андреев, Д.М. Гапонова, З.Ф. Красильник, А.В. Новиков, М.В. Степихова, В.Б. Шмагин, В.П. Кузнецов, У.А. Ускова, S. Lanzerstorfer. *Изв. АН. Сер. физ.*, **64** (2), 269 (2000).
- [7] В.П. Кузнецов, А.Ю. Андреев, Н.А. Алябина. *Электронная промышленность*, № 9, 57 (1990).
- [8] N.Q. Vinh, H. Przybylinska, Z.F. Krasil'nik, T. Gregorkiewicz. *Phys. Rev. B*, **70**, 115 332 (2004).
- [9] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **49**, 123 (1989).
- [10] M. Stepikhova, B. Andreev, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Kuznetsov, O. Gusev. *B* **81**, 67 (2001).

- [11] В.Б. Шмагин, Д.Ю. Ремизов, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, В.Н. Шабанов, Л.В. Красильникова, Д.И. Крыжков, М.Н. Дроздов. *46*, 110 (2004).
- [12] В.П. Кузнецов, Д.Ю. Ремизов, В.Н. Шабанов, Р.А. Рубцова, М.В. Степихова, Д.И. Крыжков, А.Н. Шушунов, О.В. Белова, З.Ф. Красильник, Г.А. Максимов. *ФТП*, **40**, 868 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

Dependence of concentration ionized donors from temperature epitaxy for layers Si:Er/Si which has been grown up by a Sublimation MBE

V.P. Kuznetsov⁺, V.B. Shmagin⁺, M.N. Drozdov⁺,
M.O. Marychev[×], K.E. Kudryavtsev⁺,
M.V. Kuznetsov^{*}, B.A. Andreev⁺, A.V. Kornaukhov^{*},
Z.F. Krasilnik⁺*

* Physical Technical Research Institute,
Lobachevskii University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

⁺Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

[×]Lobachevskii University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Dependence of concentration of impurity Er and ionized donors from temperature epitaxy for layers Si:Er/Si which has been grown up by a Sublimation Molecular Beam Epitaxy, before and after annealing is investigated. Layers *n*-Si:Er were grown up in the range of temperatures 400–800°C and annealed in hydrogen atmosphere at temperature 800°C within 30 min. The possible nature donor the centers is discussed.