

06;12

## Эпитаксиальное выращивание проводящих слоев $\text{CdF}_2 : \text{Er}$

© А.К. Кавеев, М.М. Моисеева, Н.С. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: andrew@fl.ioffe.rssi.ru, nsokolov@fl.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2001 г.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены гетероструктуры  $\text{CdF}_2 : \text{Er}/\text{CaF}_2/\text{CaF}_2 (111)$ . Впервые для данных материалов легирование эрбием, сублимированным из металла, осуществлялось из эффузионной ячейки непосредственно в процессе роста. Разработан метод предэпитаксиальной подготовки подложек  $\text{CaF}_2$ . Измерения продольной проводимости вышеуказанных структур по двухзондовой методике показали, что в зависимости от использованной концентрации легирующей примеси эрбия диапазон удельных сопротивлений этих структур лежит в пределах от  $2.5 \cdot 10^5$  до  $50 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Несмотря на сходство кристаллических структур фторида кадмия и ряда фторидов щелочно-земельных металлов (таких, как  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ), их электронные свойства сильно различаются из-за специфической особенности фторида кадмия, а именно — большого различия в энергиях сродства к электрону в этих соединениях (более 3 eV для  $\text{CdF}_2$  и около нуля для остальных фторидов). В результате легирования большинством трехвалентных примесей с последующим отжигом в парах кадмия фторид кадмия — широкозонный диэлектрик — превращается в полупроводник  $n$ -типа с мелкими донорами, энергия связи которых имеет величину около 0.1 eV. Концентрация свободных электронов при комнатной температуре достигает при этом  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [1].

Другое привлекательное свойство кристаллов  $\text{CdF}_2$  заключается в эффективной люминесценции, наблюдаемой в объемных кристаллах, легированных ионами редкоземельных металлов. В зависимости от примеси длина волны излучения может меняться от инфракрасной до ультрафиолетовой области. Эффективная люминесценция в сочетании с высокими достижимыми концентрациями свободных электронов делает фторид кадмия привлекательным соединением для создания электролюминесцентных приборов. Поскольку его оптическая прозрачность

простирается от ближнего ультрафиолета до средней ИК-области, примесная электролюминесценция может, в принципе, перекрыть эту спектральную область.

В работе [2] показана возможность получения эпитаксиальных слоев фторида кадмия, обладающих достаточно высокой проводимостью, путем выращивания при низких температурах с одновременным легированием эрбием из пучка  $\text{ErF}_3$  и последующим отжигом в парах кадмия при высоких температурах. Однако этот метод имеет ряд недостатков, а именно: недостаточная воспроизводимость результатов, сравнительно жесткие термохимические условия активации легирующей примеси, относительная сложность метода. В настоящей работе была сделана попытка разработать альтернативный метод получения проводящих слоев фторида кадмия, свободный от вышеуказанных недостатков и основанный на легировании слоев из пучка атомов эрбия.

В связи с тем что требовалось растить пленки фторида кадмия в широком диапазоне температур роста, а выращивание данного материала непосредственно на кремнии в этом случае невозможно из-за их химического взаимодействия при высоких температурах, были применены подложки из фторида кальция. Поскольку фторид кальция — традиционно оптический материал и пока не нашел широкого применения в электронной промышленности, для него отсутствуют такие хорошо отработанные методики предэпитаксиальной подготовки подложек, как для кремния. Одной из наиболее важных проблем является большая высота рельефа поверхности, поскольку рельеф высотой 100 нм ( $0.1 \mu\text{m}$ ), несущественный для большинства оптических приложений, оказывает весьма существенное влияние на процессы эпитаксиального роста пленок на такой поверхности. Средняя толщина пленок  $\text{CdF}_2$ , выращенных в процессе данной работы, составляла 200–400 нм. Для надежных измерений проводимости требовалось получить на порядок более гладкий рельеф подложки. Нами была применена следующая методика подготовки подложек:

1. Тонкая механическая полировка с применением полировочных смол.
2. Отмывка путем кипячения в толуоле.
3. Нанесение титанового или циркониевого слоя на тыльную сторону подложки для обеспечения возможности радиационного нагрева.
4. Полировка мягкой тканью в концентрированном растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  в течение 3–5 мин.
5. Отмывка в деионизованной воде.

После проведения данных операций итоговый перепад высот рельефа поверхности достигал значения 5–15 nm, что являлось вполне допустимым для дальнейшей работы. Легированные слои фторида кадмия толщиной 200–400 nm были выращены на относительно тонком (до 100 nm) буфере фторида кальция, выращенном на подложке из  $\text{CaF}_2$ . На рисунке, *a* и *b* представлены AFM-изображения поверхности подложки из  $\text{CaF}_2$  после вышеописанной предэпитаксиальной подготовки и после нанесения буферного слоя  $\text{CaF}_2$  соответственно. Видно, что поверхность нанесенного буферного слоя является достаточно гладкой для выращивания последующих слоев, видны моноатомные ступени.

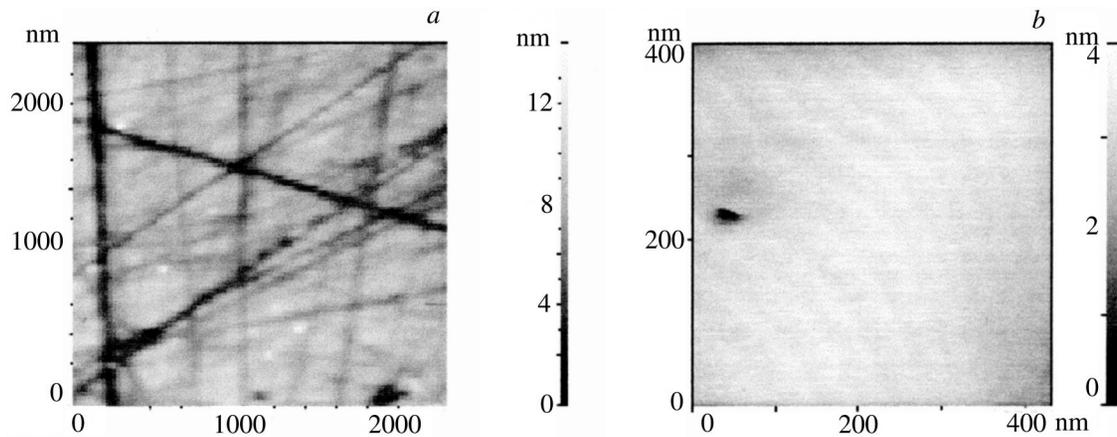
Методом молекулярно-лучевой эпитаксии были выращены гетероструктуры  $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{CaF}_2$  (111). Средняя скорость роста составляла 3 nm/min, температура подложки 300–600°C. Более детальное описание методики эксперимента приведено в работе [3].

С целью получения проводящих слоев фторида кадмия осуществлялось легирование этих слоев примесью Er. Легирующий пучок состоял в одной серии экспериментов из молекул  $\text{ErF}_3$ , в другой — из атомов Er. Легирование осуществлялось непосредственно в процессе роста слоя фторида кадмия путем сублимации легирующей примеси из отдельного источника. Данная методика легирования была применена к используемым материалам (слои  $\text{CdF}_2$ , легирующая примесь Er) впервые. Измерения концентрации эрбия проводились с помощью рентгеновского микрозондового анализа структур (на приборе SAMЕВАХ).

Измерение продольной проводимости выращенных структур осуществлялось по двухзондовой методике. На поверхность образцов через маску напылялись индиевые контакты. Для проверки омичности были сняты ВАХ контактов и установлен ее линейный характер.

Концентрация эрбия для данных структур составляла 0.5–2.5 mol.% (например, 1.5 mol.% для 1552, 1.0 mol.% для 1553). Кроме того, была выращена контрольная структура, не содержащая эрбий. Данные, полученные в процессе проведения исследований, представлены в таблице (приведены некоторые структуры).

Если проанализировать зависимость удельного сопротивления слоев  $\text{CdF}_2$  : Er, легированных Er из пучка, содержащего молекулы  $\text{ErF}_3$ , от температуры роста, то можно заметить, что даже при высоких температурах роста удельное сопротивление структур сравнительно велико, однако падает с увеличением температуры, что находится в соответствии с [2].



Топография поверхности подложки из  $\text{CaF}_2$ : *a* — после полировки по новой методике, *b* — после нанесения буферного слоя  $\text{CaF}_2$ .

№ структуры	Температура роста, °C	Толщина слоя CdF <sub>2</sub> , nm	Состав легирующего пучка	Удельное сопротивление, Ω · cm
1534	340	330	ErF <sub>3</sub>	2.4 · 10 <sup>5</sup>
1531	500	330	ErF <sub>3</sub>	6.5 · 10 <sup>4</sup>
1530	600	330	ErF <sub>3</sub>	6.0 · 10 <sup>3</sup>
1519	400	330	Er	9.0 · 10 <sup>4</sup>
1521	500	330	Er	9.0 · 10 <sup>4</sup>
1526	600	330	Er	5.0 · 10 <sup>3</sup>
1552	500	390	Er	1.4 · 10 <sup>2</sup>
1553	300	315	Er	6.8 · 10 <sup>1</sup>
1554	300	315	—	1.0 · 10 <sup>7</sup>

Из таблицы также видно, что проводимость структур, легированных эрбием, сублимированным из металла, повышается без соответствующего повышения ростовой температуры, в отличие от случая легирования эрбием из ErF<sub>3</sub>, что является очень важным результатом, достигнутым за счет применения новой для фторида кадмия методики легирования. Отсюда можно сделать предположение о возможности выращивания проводящих слоев фторида кадмия при низких температурах (порядка 100°C) без применения высокотемпературного отжига, что важно для создания новых планарных приборных структур на кремнии.

Полученные результаты могут быть объяснены с помощью следующей модели. При легировании из пучка ErF<sub>3</sub> эрбий встраивается в выращиваемый кристалл как примесь замещения на место кадмия. Общая электронейтральность обеспечивается за счет межузельного иона фтора. При отжиге этот межузельный ион отдаляется от иона эрбия и в месте встраивания эрбия образуется область не скомпенсированного положительного заряда, представляющая собой кулоновский центр притяжения. Этот центр будет притягивать требуемый для электронейтральности электрон (например, из подложки). Далее за счет аномально высокого сродства к электрону у кадмия притянутый электрон не локализуется на свободной *f*-орбитали эрбия, как это случилось бы при легировании редкоземельной примесью слоев CaF<sub>2</sub>, а обобществляется двенадцатью ближайшими соседними для редкоземельной примеси ионами кадмия. Энергия связи такого электрона — около 0.1 eV (у кремния аналогичная энергия связи — около 0.05 eV). Эта величина достаточно мала для

отрыва электрона и его перемещения по зоне проводимости даже при комнатной температуре.

При легировании металлическим эрбием механизм сходный, однако не требуется повышения температуры для отрыва компенсирующего заряд межузельного иона фтора, так как компенсация осуществляется сразу за счет захвата свободного электрона ионом эрбия.

Таким образом, в настоящей работе была отработана методика получения поверхности подложки из  $\text{CaF}_2$ , годной для эпитаксиальных приложений, получены проводящие слои  $\text{CdF}_2$  при легировании непосредственно во время эпитаксиального выращивания эрбием, сублимированным из металлического материала в эффузионной ячейке. Эти слои имеют наименьшее удельное сопротивление  $50\text{--}100 \Omega \cdot \text{см}$ . Данная методика легирования была применена к слоям фторида кадмия и металлическому эрбию впервые.

В заключение автор выражает признательность М.В. Заморянской за проведение микрозондового анализа выращенных гетероструктур, С.М. Сутурину за обсуждение полученных результатов, а также Н.М. Шмидт за помощь в проведении эксперимента.

Работа была поддержана грантами РФФИ № #98–02–18251, INTAS № 97–10528, а также грантом Национального научного фонда Швейцарии № 7SUPJ062359.

## Список литературы

- [1] *Khosla R.P.* // *Phys. Rev.* 1969. V. 183. N 3. P. 695.
- [2] *Lee B.C., Khilko A.Yu., Shusterman Yu.V., Yakovlev N.L., Sokolov N.S., Kyutt R.N., Sutturin S.M., Schowalter L.J.* // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 123/124. P. 590–594.
- [3] *Kaveev A.K., Kyutt R.N., Moiseeva M.M., Schowalter L.J., Shusterman Yu.V., Sokolov N.S., Sutturin S.M., Yakovlev N.L.* // *J. Crystal Growth.* 1999. 201/202. P. 1105–1108 (На основе данной публ. выдана заявка о приоритете изобр. № 2001127031 от 4.10.01).