

# Оптически активные слои кремния, легированного эрбием в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© А.Ю. Андреев, Б.А. Андреев, М.Н. Дроздов, В.П. Кузнецов\*, З.Ф. Красильник, Ю.А. Карпов†, Р.А. Рубцова\*, М.В. Степихова, Е.А. Ускова\*, В.Б. Шмагин, Н. Ellmer\*\*, L. Palmeshofer\*\*, K. Piplits††, H. Hutter††

Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603600 Нижний Новгород, Россия

\* Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижегородский государственный университет, 603600 Нижний Новгород, Россия

† Институт химических проблем микроэлектроники, Москва, Россия

\*\* Institute for Experimental Physics, University of Linz, A-4040 Linz, Austria

†† Institute for Analytical Chemistry, Technical University of Vienna, Vienna, Austria

(Получена 8 июля 1998 г. Принята к печати 5 августа 1998 г.)

Исследованы электрические, оптические и структурные свойства слоев Si:Er, полученных в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. Содержание Er и O в выращенных при  $400 \div 600^\circ\text{C}$  слоях составляло до  $5 \cdot 10^{18}$  и  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Концентрация электронов при 300 К составляла  $\sim 10\%$  от полной концентрации эрбия, их подвижность до  $550 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . На всех структурах наблюдалась интенсивная фотолюминесценция на длине волны 1.537 мкм до  $100 \div 140 \text{ К}$ . Структура оптически активных центров, связанных с Er, зависела от условий роста слоев.

## 1. Введение

Кремний, легированный эрбием, привлекает значительное внимание в связи с тем, что для иона  $\text{Er}^{3+}$   $4f$ -переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  на длине волны 1.54 мкм лежит в спектральной области максимальной прозрачности и минимальной дисперсии кварцевого волокна. Для создания высокоэффективных светоизлучающих структур необходимо, чтобы концентрация эрбия превышала  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1]. Перспективным методом получения слоев Si:Er является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), позволяющая выращивать высоколегированные структуры (в том числе многослойные) с малой плотностью структурных дефектов, излучающие на длине волны 1.54 мкм [2–4].

Одним из интересных и новых для данной проблемы вариантов МЛЭ является сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия (СМЛЭ). Ее особенность — получение молекулярных потоков Si и легирующей примеси путем сублимации разогретого током кристаллического источника Si, легированного заданной примесью, в частности эрбием [5–7]. Прямой резистивный нагрев источника обеспечивает высокую чистоту молекулярных потоков, что позволяет получать кремниевые слои с минимальным числом дефектов и большим временем жизни неосновных носителей заряда [6,8]. Ранее нами было показано, что в процессе СМЛЭ можно воспроизводимо выращивать как однородно легированные совершенные монокристаллические слои Si с концентрацией электрически активных мелких примесей (P, As, Sb, B, Al)  $2 \cdot 10^{13} \div 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , так и структуры с заданным сложным профилем легирования, в том

числе с  $\delta$ -легированными слоями [5,6]. Цель настоящей работы — получение методом СМЛЭ эффективно излучающих слоев Si:Er и исследование их оптических и электрофизических характеристик. Представляет интерес исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) с высоким разрешением с целью идентификации оптически активных центров в СМЛЭ слоях, поскольку данные для МЛЭ слоев отсутствуют, а имеющиеся спектры слоев Si:Er, выращенных химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [9], существенно отличаются от таковых для имплантированного Si.

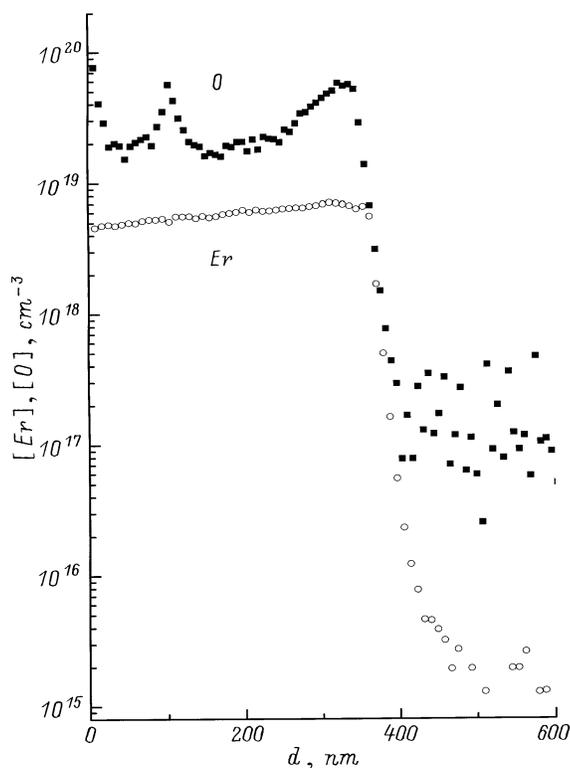
## 2. Эксперимент

Структуры Si:Er выращивались в вакууме при остаточном давлении  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  мбар на подложках Si (100)  $n$ - и  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением 0.005 и 10 Ом · см. В качестве сублимирующих источников Si и Er использовались кристаллические пластины, вырезанные из слитков Si:Er с содержанием Er и O до  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  и  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. По данным инфракрасной спектроскопии фотопроводимости и поглощения основной электрически активной примесью, определявшей тип проводимости источников, являлся бор (концентрация  $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Источник и подложка нагревались резистивно. Температура роста варьировалась от 400 до  $700^\circ\text{C}$ , толщина слоев — от 0.2 до 3 мкм. Детали методики выращивания изложены в [6]. Дополнительный отжиг структур проводили в вакууме или в потоке водорода.

Распределение атомов примесей по толщине слоев измерялось методами вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и спектроскопии обратного рассеяния Резерфорда (ОРР). Кристаллическое совершенство слоев исследовалось методом ОРР [10] и металлографическим методом. Концентрация носителей заряда и их распределение по толщине слоев определялись холловским и вольт-фарадным методами. Энергетические уровни в запрещенной зоне исследовались в диапазоне температур  $50 \div 350$  К методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Спектры фотолюминесценции исследовались на фурье-спектрометре "Vomem" DA3.36 (InSb-детектор) со спектральным разрешением до  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . В качестве источника возбуждающего излучения использовали  $\text{Kr}^+$ -лазер (длина волны излучения  $\lambda = 647 \text{ нм}$ ).

### 3. Результаты и обсуждение

Все выращенные слои Si:Er имели *n*-тип проводимости независимо от параметров подложки и характера термообработки (с отжигом при  $900^\circ\text{C}$  или без него). Холловская концентрация электронов при 300 К в однородно легированных при  $400 \div 600^\circ\text{C}$  слоях составляла  $(2 \div 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (после отжига при  $900^\circ\text{C}$ ), а подвижность  $340 \div 550 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Содержание эрбия



**Рис. 1.** Распределение атомов эрбия и кислорода (данные ВИМС) по толщине  $d$  слоя Si, выращенного на подложке Si(100) при  $600^\circ\text{C}$ . Отсчет толщины — от свободной поверхности слоя.

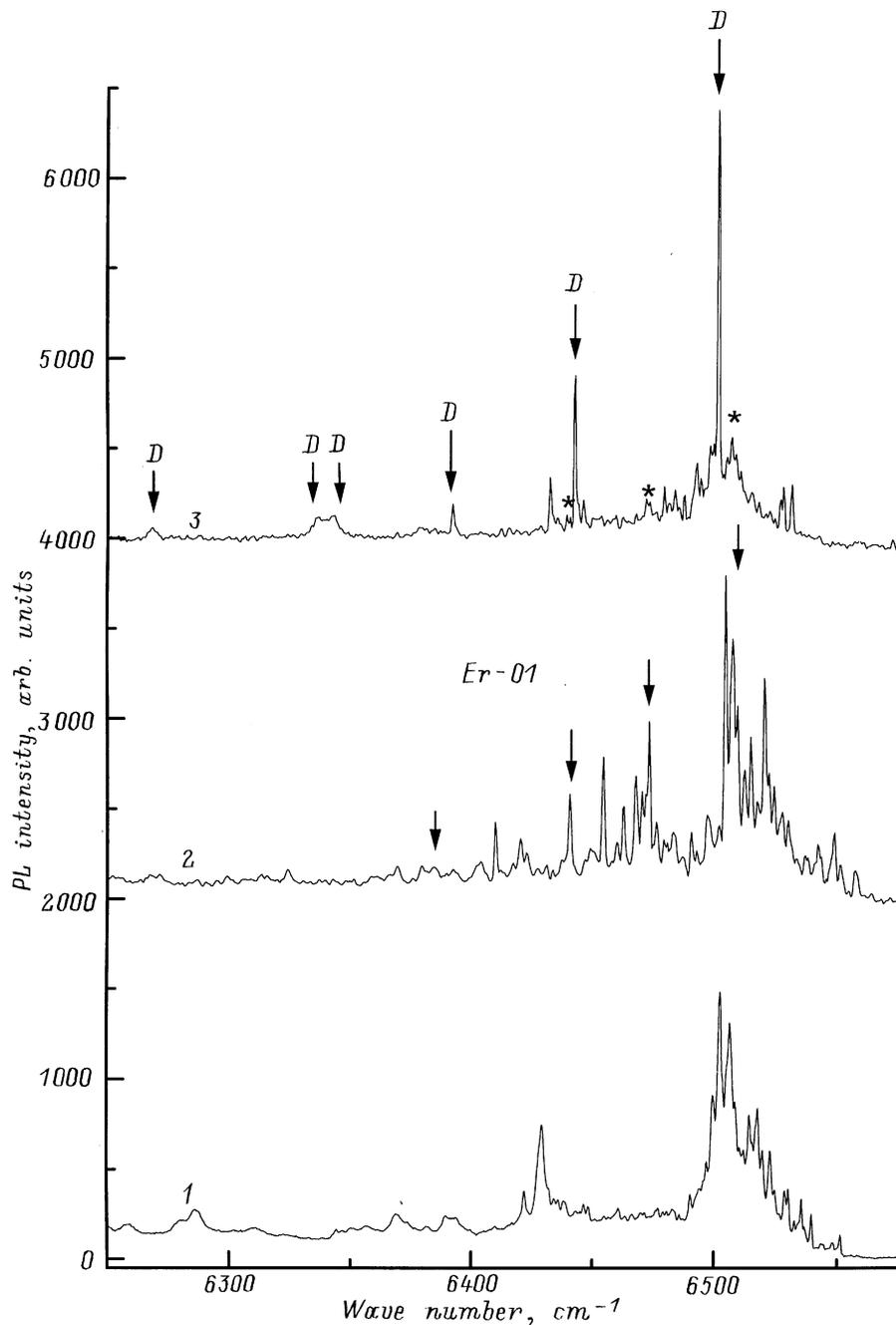
и кислорода в слоях по данным ВИМС составляло  $\sim 10^{18}$  и  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Таким образом, концентрация электронов в слоях составляла  $\sim 10\%$  от полной концентрации эрбия. Это значение степени электрической активации сравнимо с данными для имплантированных Er слоев Si с близким содержанием кислорода [11]. В селективно легированных слоях Si:Er распределения электрически активных центров (данные вольт-фарадных измерений) коррелировали с таковыми для полного числа атомов Er (данные ВИМС), что подтверждает связь возникающих в слое донорных центров с атомами эрбия.

На рис. 1 показаны ВИМС профили атомов Er и O в однородно легированном при  $600^\circ\text{C}$  слое Si. Резкость концентрационного перехода пленка-подложка (концентрация Er изменяется на 2 порядка на толщине  $\sim 35 \text{ нм}$ ) свидетельствует об отсутствии сегрегации Er на поверхности роста, что согласуется с данными [2,3] для Si, полученного МЛЭ. С другой стороны, при температуре подложки  $700^\circ\text{C}$  проявлялась сегрегация Er. Заметим, что кислород мог попасть в эпитаксиальный слой как из газовой среды внутри вакуумной камеры, так и из источника Si:Er.

Этот же слой был исследован методом ОРР. Минимумы выхода рассеянных ионов  $^4\text{He}^+$  (энергия 400 кэВ) в режиме канализования в направлениях оси  $\langle 100 \rangle$  и плоскостей  $\{110\}$  и  $\{100\}$  составили 5, 27 и 35% соответственно, что свидетельствует о кристаллическом совершенстве слоя. Это подтверждают и данные металлографических исследований — в слоях Si:Er толщиной  $\sim 3 \text{ мкм}$  дефектов упаковки и дислокаций обнаружено не было.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ при температуре  $T = 4.2 \text{ К}$  двух структур с однородно легированными в процессе СМЛЭ при  $400$  (1) и  $500^\circ\text{C}$  (2, 3) слоями Si:Er. Во всех структурах наблюдается интенсивный спектр ФЛ вблизи  $1.54 \text{ мкм}$ , обусловленный Er, и сигнал экситонной люминесценции (на рис. 2 не показан). Спектр ФЛ образца, полученного при температуре  $400^\circ\text{C}$ , имеет сложную структуру даже после отжига. Спектр представлен интенсивными линиями с волновыми числами  $6502.9$  и  $6429.2 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, спектр 1) и множеством предельно узких линий в диапазоне длин волн  $6506.8 \div 6551.4 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о наличии нескольких оптически активных Er-центров с низкой симметрией. По данным [12], линии в высокоэнергетичной области спектра могут быть связаны со сложными комплексами Er с кислородом.

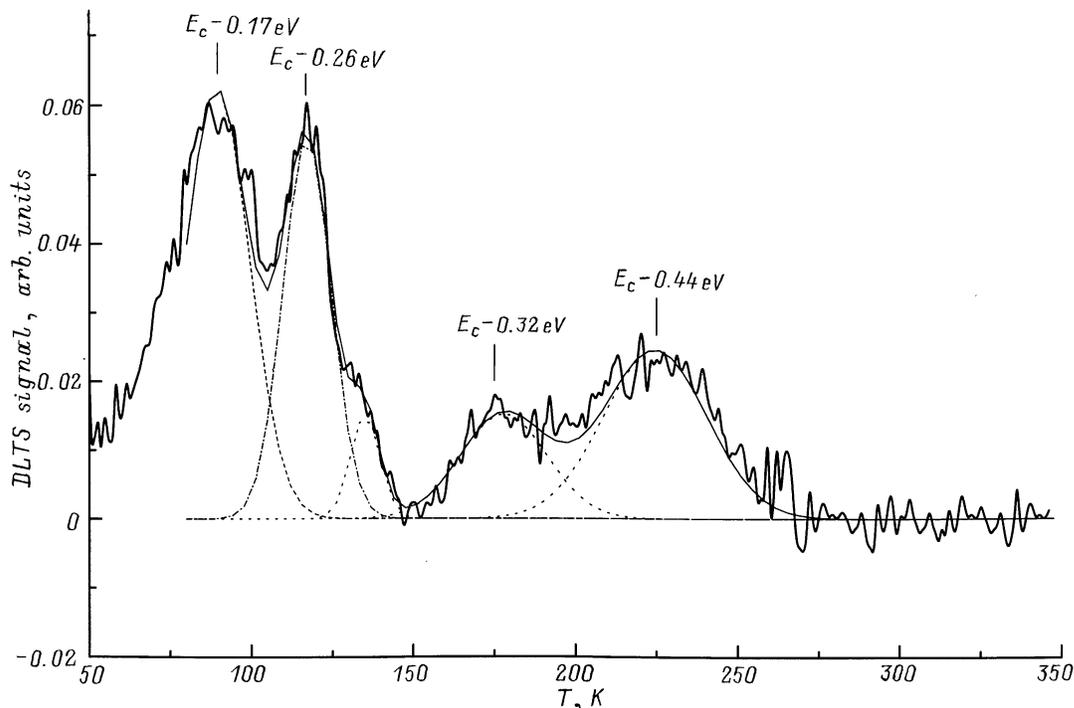
Спектр ФЛ неотожженного образца (рис. 2, спектр 2), выращенного при  $500^\circ\text{C}$ , представлен множеством интенсивных узких линий в диапазоне  $1.525 \div 1.57 \text{ мкм}$  ( $6557 \div 6369 \text{ см}^{-1}$ ). Существующие для имплантированных слоев данные позволяют выделить лишь одну серию линий, относящуюся к центру, обозначенному в [12] как Er-O1:  $6508, 6474$  и  $6441 \text{ см}^{-1}$ . Отжиг образца в атмосфере водорода при  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин приводит к формированию нового доминирующего Er-центра, представленного серией узких линий  $6502, 6443, 6393,$



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции (PL) слоев Si:Er, полученных СМЛЭ: 1 — однородно легированный слой, выращенный при 400°C и отожженный в вакууме при 900°C в течение 30 мин; 2 — однородно легированный слой, выращенный при 500°C, не отожженный; 3 — то же, что 2, но после отжига в течение 30 мин в атмосфере водорода при 900°C. Стрелками показаны серии линий, соответствующих оптически активным центрам, связанным с эрбием.

6342, 6337 и 6268  $\text{cm}^{-1}$  (серия D — стрелки на спектре 3), и уменьшению относительной интенсивности серии Er-O1 (отмечена звездочками). Заметим, что в данном спектре отсутствует так называемая дислокационная люминесценция, проявляющаяся в виде фонового сигнала в области 1.54 мкм, характерная для слоев с большим содержанием дефектов структуры.

По количеству линий, их положению и относительным интенсивностям серия D, отражающая структуру расщепления мультиплета  $^4I_{15/2}$ , не имеет аналога среди экспериментальных данных для хорошо исследованных ионно-имплантированных слоев Si и не может быть отнесена к какому-либо из идентифицированных в [12] оптических центров, связанных с Er. С другой стороны,



**Рис. 3.** Спектр глубоких уровней в слое Si, однородно легированном Er до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация носителей при  $T = 300 \text{ K}$  равна  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

этот спектр весьма близок к экспериментальному спектру ФЛ, приведенному в [9] для полученного методом газофазной эпитаксии слоя Si:Er. Остается открытым вопрос лишь о природе широкого пика  $6513 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемого авторами [9]. В наших спектрах интенсивная линия на этой частоте отсутствует. Применение фурье-спектрометра и высокое качество слоев Si:Er позволили нам реализовать спектральное разрешение  $\leq 1 \text{ см}^{-1}$  и наблюдать дублет  $6337$  и  $6342 \text{ см}^{-1}$ , предсказанный, но не обнаруженный экспериментально в [9], для иона  $\text{Er}^{3+}$  в состояниях с точечной симметрией  $D_{2d}$  и  $C_{3v}$ . Сопоставляя спектр 3 на рис. 2 с результатами расчета положения и относительных интенсивностей линий ФЛ, приведенными в [9], мы видим, что серия D наиболее близка к переходам, соответствующим центру с точечной симметрией  $D_{2d}$ . Вместе с тем, полученные спектры ФЛ и данные ОРР об угловых зависимостях рассеяния не определяют однозначно положение (замещение или внедрение) атомов Er в кристалле.

В слоях Si:Er, осажденных при более высокой температуре —  $600^\circ\text{C}$  и отожженных при  $900^\circ\text{C}$  в вакууме, наблюдался спектр ФЛ, близкий к показанному на рис. 2 (спектр 3). Спектры многослойных структур, состоящих из тонких сильно легированных слоев Si:Er, выращенных при пониженной температуре ( $400 \div 500^\circ\text{C}$ ), и толстых (много большей толщины) нелегированных слоев, осажденных при  $700^\circ\text{C}$

совпадали со спектром 3 на рис. 2 (независимо от отжига).

Температурные зависимости интенсивности ФЛ для однородно легированных при  $400$  и  $600^\circ\text{C}$  слоев Si:Er показывают температурное гашение ФЛ при температурах  $90$  и  $140 \text{ K}$  соответственно. Для образца, выращенного при  $600^\circ\text{C}$ , процесс температурного гашения хорошо описывается двумя участками с энергиями активации  $\sim 13$  и  $60 \text{ мэВ}$ . Первое значение (диапазон температур  $30 \div 80 \text{ K}$ ) близко к соответствующим величинам как для имплантированных [12,13], так и для МЛЭ слоев Si:Er [14]. Для области температур  $T > 80 \text{ K}$  в работе [12] приводились значения энергии активации  $80 \div 100 \text{ мэВ}$ , т.е. несколько больше  $60 \text{ мэВ}$ .

В настоящей работе впервые исследовались спектры DLTS глубоких уровней, обусловленных введением эрбия в СМЛЭ слои Si. Наблюдается серия линий с энергией ионизации  $E_i = 0.15 \div 0.3 \text{ эВ}$ , так же как и для имплантированных структур (рис. 3). В то же время отсутствуют интенсивные линии в высокотемпературной части спектра ( $E_i \geq 0.48 \text{ эВ}$ ), характерные для имплантированных слоев Si:Er [12,15]. Поскольку в тех и других структурах наблюдается ФЛ, можно предположить, что уровни с  $E_i \geq 0.48 \text{ эВ}$  не ответственны за процесс возбуждения ФЛ и соответствуют сложным дефектно-примесным комплексам, возникающим при имплантации Er.

## 4. Заключение

Методом СМЛЭ получены слои Si:Er, эффективно излучающие на длине волны 1.54 мкм. В структурах достигнут уровень легирования Er  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , концентрация электронов при этом составила  $\sim 10\%$  от полной концентрации эрбия, их подвижность  $300 \div 550 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

В спектрах ФЛ выделены: серия линий, принадлежащая известному для имплантированных Er слоев центру Er–O1, и новая серия интенсивных узких линий 6502, 6443, 6393, 6342, 6337 и  $6268 \text{ см}^{-1}$ , которая предположительно может быть отнесена к центру Er в состоянии с точечной симметрией  $D_{2d}$ .

Авторы благодарны А.В. Мурелю за помощь в проведении DLTS-измерений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 98-02-16619, 96-02-19283, 96-03-32581) и МНТП "Фундаментальная спектроскопия" (проект 08.02.043).

## Список литературы

- [1] Y.-H. Xie, E.A. Fitzgerald, Y.J. Mii. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3223 (1991).
- [2] J. Stimmer, A. Reittinger, J.F. Ntzel, G. Abstreiter, H. Holzbrecher, Ch. Buchal. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3290 (1996).
- [3] R. Serna, Jung H. Shin, M. Lohmeier, E. Vlieg, A. Polman, P.F.A. Alkemade. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2658 (1996).
- [4] W.-X. Ni, K.B. Joelsson, C.-X. Du, I.A. Buyanova, G. Pozina, W.M. Chen, G.V. Hansson, B. Monemar, J. Gardenas, B.G. Svensson. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3383 (1997).
- [5] V.P. Kuznetsov, A.Yu. Andreev, O.A. Kyznetsov, L.E. Nikolaeva, T.M. Zotova, N.V. Gudkova. *Phys. St. Sol. (a)*, **127**, 371 (1991).
- [6] В.П. Кузнецов, А.Ю. Андреев, Н.А. Алябина. *Электронная промышленность*, **9**, 57 (1990).
- [7] N.G. Kalugin, V.P. Kuznetsov, A.Yu. Andreev, M.V. Stepikhova, R.A. Rubtsova, Z.F. Krasil'nik. *Proc. Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology"* (St.Petersburg, 1997) p. 310.
- [8] Т.Н. Сергиевская, В.П. Кузнецов, В.Г. Васильев, В.А. Толмасов. *Электрон. техн. Материалы*, вып. 10, 58 (1980).
- [9] D.E. Wortman, C.A. Morrison, J.L. Bradshaw. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2580 (1997).
- [10] H. Ellmer, W. Fischer, A. Klose, D. Semrad. *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 1794 (1996).
- [11] L. Palmetshofer, Yu. Suprun-Belevich, M. Stepikhova. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **127/128**, 479 (1997).
- [12] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson. *B.J. Sealy. Phys. Rev. B*, **54**, 2532 (1996).
- [13] S. Coffa, G.Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. *Phys. Rev. B*, **49**, 16313 (1994).
- [14] H. Efeoglu, J.H. Evans, T.E. Jackman, B. Hamilton, D.C. Houghton, J.M. Langer, A.R. Peaker, D. Perovic, I. Poole, N. Ravel, P. Hemment, C.W. Chan. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 236 (1993).
- [15] J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, Y.-H. Xie, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. *J. Appl. Phys.*, **70**, 2667 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## Optically active layers of silicon doped with erbium during sublimational molecular beam epitaxy

A.Yu. Andreev, B.A. Andreev, M.N. Drozdov, V.P. Kuznetsov\*, Z.F. Krasil'nik, Yu.A. Karpov†, R.A. Rubtsova\*, M.V. Stepikhova, E.A. Uskova\*, V.B. Shmagin, H. Ellmer\*\*, L. Palmetshofer\*\*, K. Piplits††, H. Hutter††

Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603600 Nizhny Novgorod, Russia

\* Physical-Technical Research Institute, Nizhny  
Novgorod University,  
603600 Nizhny Novgorod, Russia

† Institute for Chemical Problems of Microelectronics,  
Moscow, Russia

\*\* Institute for Experimental Physics, University of Linz,  
A-4040 Linz, Austria

†† Institute for Analytical Chemistry,  
Technical University of Vienna,  
Vienna, Austria

**Abstract** Si:Er layers grown by sublimation molecular beam epitaxy are characterized electrically, optically and structurally. The contents of Er and O in the layers grown at  $400 \div 600^\circ\text{C}$  is up to  $5 \cdot 10^{18}$  and  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectively. The Hall concentration of electrons at 300 K is about 10% of total Er contents, the mobility is up to  $550 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . All samples exhibit photoluminescence at a wavelength of  $1.537 \mu\text{m}$  up to  $100 \div 140 \text{ K}$ . The structure of optically active Er-related centers depends on growth conditions.

Fax: (8312) 675553 (Andreev)

E-mail: andreev@ipm1.sci-nnov.ru (Andreev)