

# Электрически активные центры в светоизлучающих слоях Si:Er, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© В.Б. Шмагин<sup>¶</sup>, Б.А. Андреев, А.В. Антонов, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов\*,  
О.А. Кузнецов\*, Е.А. Ускова\*, С.А.А. Ammerlaan<sup>†</sup>, G. Pens<sup>‡</sup>

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

\* Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского университета,  
603600 Нижний Новгород, Россия

<sup>†</sup> Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam,  
1018 XE Amsterdam, The Netherlands

<sup>‡</sup> Institute of Applied Physics, University of Erlangen-Nurnberg, Gebaude A3,  
D-91058, Erlangen, Germany

(Получена 29 мая 2001 г. Принята к печати 5 июня 2001 г.)

Методами адмиттанс-спектроскопии с температурным сканированием и релаксационной спектроскопии глубоких уровней исследованы электрически активные центры в светоизлучающих слоях Si:Er, выращенных на подложках из монокристаллического кремния методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что суммарная концентрация электрически активных центров определяется мелкими донорными центрами с энергией ионизации от 0.016 до 0.045 эВ. Исследовано влияние условий роста и послеростового отжига на состав и концентрацию электрически активных центров. В слоях Si:Er, получаемых сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией и ионной имплантацией, установлены существенные различия в составе электрически активных центров с глубокими уровнями и в каналах передачи возбуждения от электронной подсистемы кристалла Si ионам Er<sup>3+</sup>.

## 1. Введение

Кремний, легированный эрбием, привлекает внимание исследователей в связи с возможностью создания эффективных излучателей на длину волны 1.54 мкм, лежащую в области максимальной прозрачности кварцевых волоконных световодов. Перспективными методами создания эффективно излучающих структур Si:Er/Si являются молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [1,2] и сублимационный вариант МЛЭ (СМЛЭ), особенностью которого является получение молекулярных потоков Si и Er путем сублимации кристалла Si, изначально легированного Er и другими необходимыми примесями [3]. Методом СМЛЭ получены структуры как с однородно легированными светоизлучающими слоями Si:Er [4–8], так и периодические многослойные структуры с чередованием слоев чистого кремния и кремния, легированного эрбием, которые в пересчете на толщину светоизлучающего слоя показывают рекордно высокую интенсивность фотолюминесценции [7,8].

Оптические свойства СМЛЭ-структур, включая классификацию оптически активных центров, их трансформацию в процессе послеростового отжига, исследованы достаточно подробно и описаны в [4–8]. В меньшей степени изучены электрически активные центры, их роль в процессах возбуждения и девозбуждения оптически активных ионов Er<sup>3+</sup> [5,9]. Цель настоящей работы — исследование методами емкостной спектроскопии электрически активных центров в светоизлучаю-

щих СМЛЭ-слоях Si:Er, их трансформации в процессе послеростовой термообработки структур и влияния на оптические свойства слоев.

## 2. Эксперимент

Исследовались однородно легированные слои Si:Er, выращенные в вакууме при остаточном давлении  $2 \cdot 10^{-7}$  мбар на подложках Si (100) *p*- и *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 20, 10 и 0.008 Ом·см. В качестве сублимирующего источника использовались пластины, вырезанные из слитков Si:Er с содержанием Er и O до  $5 \cdot 10^{20}$  и  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Температура роста  $T_g$  варьировалась от 400 до 600°C, толщина слоев — от 0.2 до 3 мкм. В ряде случаев проводился дополнительный отжиг структур в атмосфере водорода при температуре  $T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Электрически активные центры в слоях Si:Er исследовались методами адмиттанс-спектроскопии с температурным сканированием и релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) в диапазоне температур  $T = 10\text{--}350$  К. Измерения адмиттанса проводились в диапазоне частот  $f = 0.1\text{--}1000$  кГц. Активная ( $G$ ) и емкостная ( $C$ ) компоненты тока, протекающего через исследуемую структуру, выделялись путем синхронного детектирования. РСГУ-измерения проводились на частоте 400 кГц с использованием техники двухканального строб-интегрирования [10]. Отметим, что сочетание методов РСГУ и адмиттанс-спектроскопии позволило в рамках одного эксперимента идентифицировать как

<sup>¶</sup> E-mail: shm@ipm.sci-nnov.ru

мелкие, так и глубокие энергетические уровни и таким образом увеличить объем и надежность получаемых данных.

Контакты Шоттки для проведения емкостных измерений готовились напылением палладия в вакууме при остаточном давлении  $\sim 6 \cdot 10^{-6}$  мбар на предварительно подготовленную поверхность образца. Омический контакт формировался втиранием сплава In–Ga в тыльную поверхность образца или напылением рядом с измерительным контактом Шоттки большой площади (структуры на высокоомных подложках *p*-типа проводимости).

### 3. Результаты и их обсуждение

Все исследованные эпитаксиальные слои обладали проводимостью *n*-типа независимо от температуры роста. При последующей термообработке структур тип проводимости не менялся. Концентрация свободных носителей заряда, по данным вольт-фарадных измерений и измерений эффекта Холла, составляла  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$ .

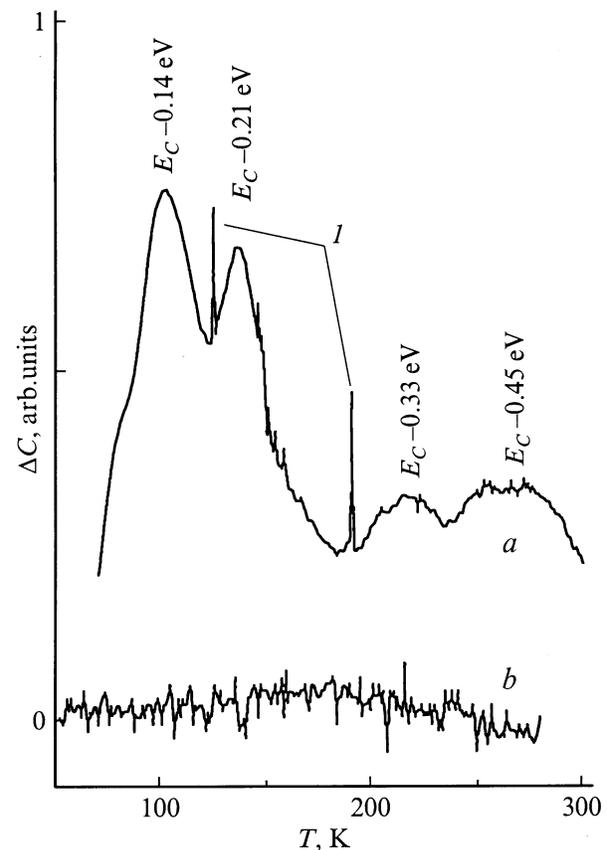
#### 3.1. Неотожженные слои

В неотожженных слоях Si:Er обнаружены электрически активные центры с глубокими уровнями (ГУ), энергия ионизации которых лежит в интервале 0.15–0.45 эВ (рис. 1). Их концентрация составляла  $N_T \lesssim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , относительная концентрация  $N_T/(N_D - N_A) \lesssim 0.03$ . Проведенные ранее измерения показали, что уровень фоновых загрязнений, вносимых аппаратурой в процессе выращивания СМЛЭ-структур, составляет величину  $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  [3,11]. Следовательно, возникновение наблюдаемых электрически активных центров связано с процессом введения Er. Величина  $N_T$  определяется условиями роста слоев Si:Er: она максимальна в слоях, выращенных при пониженной температуре ( $T_g \lesssim 500^\circ\text{C}$ ), и уменьшается с повышением температуры роста. Величина  $N_T$  не зависит, по-видимому, от типа используемой подложки: ГУ наблюдались примерно в одинаковой концентрации в слоях Si:Er, выращенных как на низкоомных подложках (КЭФ-0.008), так и на относительно высокоомных (КДБ-10, КДБ-20).

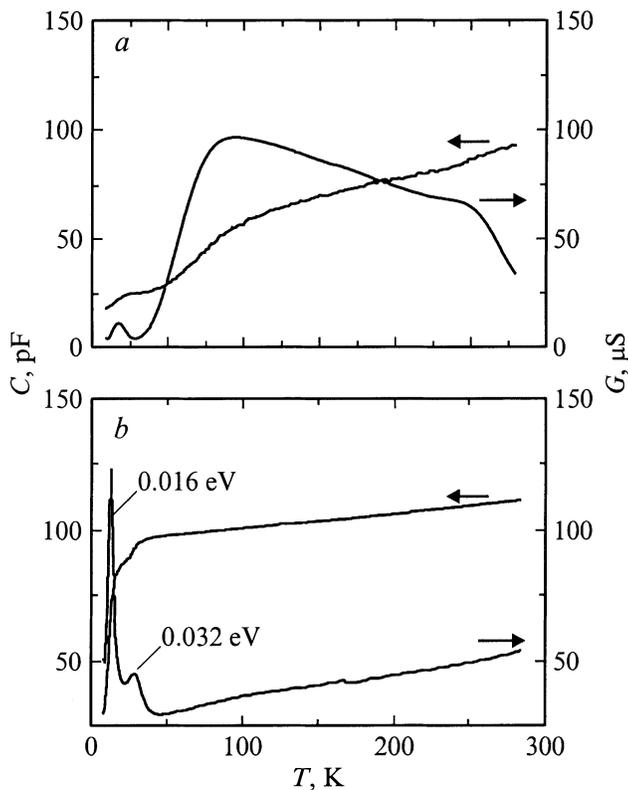
Отличительная особенность этой группы электрически активных центров — то, что они полностью отжигаются при дополнительном послеростовом отжиге ( $900^\circ\text{C}$ , 30 мин,  $\text{H}_2$ ). Проведенные ранее исследования по изохронному (30 мин) отжигу однородно легированных СМЛЭ-структур показали, что под воздействием отжига меняется тип излучающих центров. Интенсивность фотолуминесценции, связанной с ионами  $\text{Er}^{3+}$ , имеет минимум при температуре отжига  $T_{\text{ann}} = 750^\circ\text{C}$  и возрастает при отжиге структур Si:Er/Si в интервале температур  $T_{\text{ann}} = 800 - 900^\circ\text{C}$  [6,7]. Это позволяет нам утверждать, что электрически активные центры,

обнаруженные в неотожженных слоях Si:Er, не участвуют в процессе передачи возбуждения от электронной подсистемы кристалла Si ионам  $\text{Er}^{3+}$ . Скорее всего их следует отнести к дефектам роста.

Следующей особенностью неотожженных слоев является сильная зависимость измеряемой барьерной емкости от температуры (рис. 2, *a*). Наблюдаемую зависимость  $C(T)$  не удается объяснить влиянием ГУ, локализованных в области пространственного заряда (ОПЗ), поскольку относительная концентрация ГУ, наблюдаемых в данной структуре, слишком мала:  $N_T/(N_D - N_A) \lesssim 0.03$ . Эффект термостимулированной емкости [12], который мог бы доказательно подтвердить гипотезу о связи наблюдаемого изменения барьерной емкости с перезарядкой ГУ в ОПЗ, также не проявляется в данной и подобных ей структурах. Возможно, наблюдаемая зависимость  $C(T)$  вызвана флуктуациями зонного потенциала в ОПЗ. Известно, что флуктуации зонного потенциала в ОПЗ, возникающие, например, при неоднородном распределении примесей, приводят к аномальной температурной зависимости барьерной емкости, подобной изображен-



**Рис. 1.** Спектры РСГУ структуры Si:Er/Si: *a* — до отжига, *b* — после отжига. Подложка КЭФ-0.008, температура роста  $T_g = 430^\circ\text{C}$ ; условия отжига —  $900^\circ\text{C}/30 \text{ мин}/\text{H}_2$ . Условия регистрации спектров: 0.6 мс, напряжение  $U = -2 \text{ В}$ . *I* — калибровочные импульсы; амплитуда калибровочного импульса  $\Delta C = 10^{-3} \text{ С}$ , *C* — емкость структуры при температуре калибровки.



**Рис. 2.** Адмиттанс-спектры структуры Si:Er/Si: *a* — до отжига, *b* — после отжига. Структура и условия отжига те же, что и на рис. 1. Условия регистрации спектров: частота  $f = 1$  МГц, напряжение  $U = 0$ .

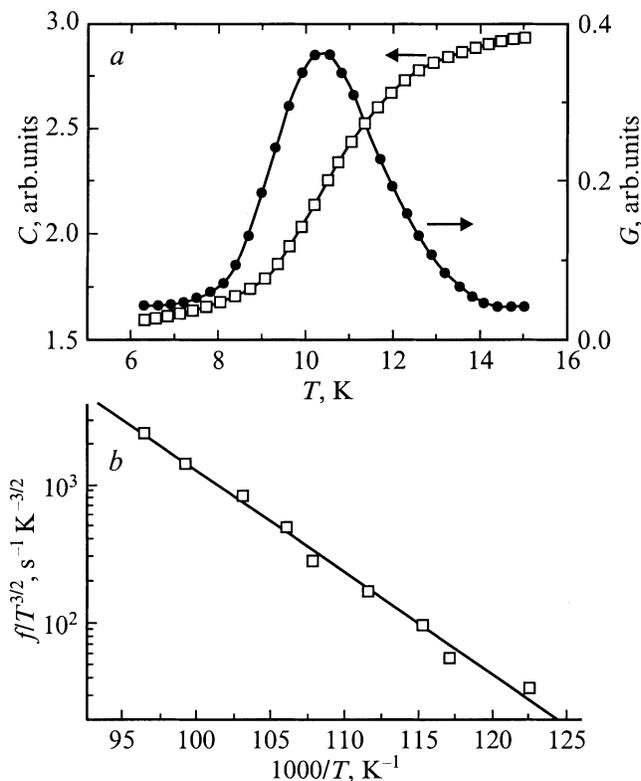
ной на рис. 2, *a*, причем модуль производной  $|dC/dT|$  и дисперсия, характеризующая флуктуации зонного потенциала, связаны пропорциональной зависимостью [13]. Причиной возникновения неоднородностей в распределении примесей может быть то, что концентрация Er в слое Si:Er на несколько порядков величины превышает равновесную растворимость Er в Si, составляющую, по данным [14], величину  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при  $1300^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный отжиг в атмосфере водорода (рис. 2, *b*) устраняет отмеченную аномальную зависимость  $C(T)$ . Отметим, что речь в данном случае идет о равновесном характере изменений барьерной емкости, не связанном с неравновесными термостимулированными процессами.

### 3.2. Отожженные слои

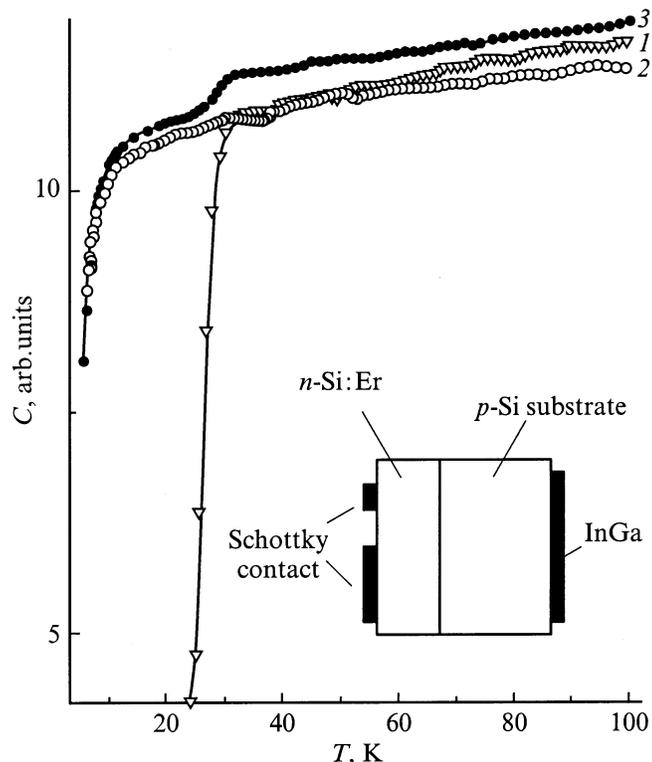
Единственными электрически активными центрами, регистрируемыми в отожженных слоях Si:Er, являются мелкие донорные центры с энергией ионизации  $0.016\text{--}0.045$  эВ. На рис. 3, *a* приведены адмиттанс-спектры  $C(T)$  и  $G(T)$  структуры Si:Er/Si, снятые при нулевом смещении и частоте тестового сигнала  $f = 80.6$  кГц. Отметим, что возникновение пика на зависимости  $G(T)$  и ступеньки на зависимости  $C(T)$  обусловлено в данном случае вымораживанием носите-

лей заряда на основной (мелкой) примеси в области электрической нейтральности измеряемого диода [12]. Изменение тестовой частоты вызывает смещение наблюдаемых зависимостей по оси температур. На рис. 3, *b* в координатах Аррениуса приведена зависимость температуры, при которой регистрируется максимум  $G(T)$ , от частоты тестового сигнала. Энергия ионизации уровня, определяющая наклон зависимости Аррениуса, составила  $0.016$  эВ. При определении энергии ионизации была учтена температурная зависимость эффективной плотности состояний в зоне проводимости  $N_C(T) \propto T^{3/2}$ , зависимость подвижности носителей заряда от температуры не учитывалась.

Определяемый данными центрами тип проводимости, поведение при послеростовом отжиге позволяют предположить, что наблюдаемые мелкие центры относятся к группе термодоноров — примесно-дефектных комплексов, возникающих в обогащенных кислородом кристаллах кремния при их термообработке. Не ясна до конца роль Er в их формировании. Возможно, атомы Er, в силу их большего размера по сравнению с атомами Si, вносят заметные искажения в решетку кристалла Si и тем самым ускоряют генерацию термодоноров [15]. Отметим различие в составе мелких электрически активных центров, наблюдаемых в СМЛЭ-слоях, выращенных из разных источников Si:Er. Наиболее вероятная причина,



**Рис. 3.** Определение энергии ионизации мелких доноров по данным адмиттанс-спектроскопии: *a* — адмиттанс-спектры, *b* — прямая Аррениуса. Условия регистрации спектров: частота  $f = 8 \cdot 10^2\text{--}8 \cdot 10^4$  Гц, напряжение  $U = 0$ .



**Рис. 4.** Адмиттанс-спектры структуры Si:Er/Si при разных способах ее включения. Пояснения в тексте.

на наш взгляд, — влияние остаточных примесей, прежде всего O, C, N (и, возможно, примесей других легких элементов), которые могут входить в состав наблюдаемых мелких центров.

На рис. 4 приведены адмиттанс-спектры  $C(T)$  структуры Si:Er/Si, выращенной методом СМЛЭ на высокоомной подложке КДБ-20 (см. вставку). Приведенные спектры интересны тем, что в зависимости от схемы включения структуры позволяют наблюдать вымораживание носителей на электрически активных центрах, локализованных как в подложке, так и в слое Si:Er. Если в качестве омического контакта используется In–Ga-контакт (рис. 4, кривая 1), то область электрической нейтральности диода включает в себя подложку и часть эпитаксиального слоя Si:Er, соединенные последовательно. В этом случае при понижении температуры происходит вымораживание носителей на примеси, обладающей большей энергией ионизации (бор в подложке). Если в качестве омического используется контакт Шоттки большой площади (планарное расположение контактов), то область электрической нейтральности не включает подложку, а включает только лишь часть эпитаксиального слоя, поэтому вымораживание носителей в подложке не оказывает влияния на измеряемую барьерную емкость (рис. 4, кривая 2). В этом случае мы наблюдаем вымораживание носителей на мелких центрах, локализованных в эпитаксиальном слое Si:Er, при более низкой температуре, что свидетельствует о меньшей энергии ионизации

данных электрически активных центров по сравнению с бором. При параллельном включении подложки и эпитаксиального слоя в области электрической нейтральности (рис. 4, кривая 3) мы наблюдаем вымораживание носителей на примесях, локализованных как в подложке, так и в слое Si:Er. Вымораживание в подложке выражено слабее, поскольку при этой температуре эпитаксиальный слой представляет собой хорошо проводящий параллельный (шунтирующий) канал.

## 4. Заключение

Наиболее существенное отличие исследованных СМЛЭ-структур от структур, получаемых методом ионной имплантации, состоит в следующем. В имплантированных слоях уверенно регистрируются ГУ в диапазоне энергий ионизации 0.1–0.2 эВ, в том числе уровень  $E_C - 0.15$  эВ, который, согласно существующим представлениям, ответствен за передачу возбуждения ионам  $Er^{3+}$  в имплантированных слоях [16]. В СМЛЭ-слоях, несмотря на интенсивную фотолюминесценцию, связанную с оптически активными ионами  $Er^{3+}$ , не удастся зарегистрировать ГУ в том же диапазоне энергий ионизации. Так, в структуре Si:Er/Si, показывающей интенсивную эрбиевую фотолюминесценцию, при полной концентрации эрбия  $N_{Er}^{tot} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  концентрация оптически активных центров, связанных с эрбием, при температуре жидкого гелия составила  $N_{Er}^{opt} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [17]. Концентрация ГУ с энергией ионизации в диапазоне 0.1–0.3 эВ, которые могли бы участвовать в передаче энергии ионам  $Er^{3+}$  (по механизму захвата экситона на ГУ, описанному в [16,18]), составила  $N_{Er}^{el} < 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . На наш взгляд, столь большое различие между концентрациями  $N_{Er}^{opt}$  и  $N_{Er}^{el}$  свидетельствует о существовании в СМЛЭ-слоях дополнительных (по сравнению с имплантационными слоями) каналов передачи возбуждения от электронной подсистемы кристалла Si ионам  $Er^{3+}$ , не связанных с уровнем  $E_C - 0.15$  эВ.

Авторы выражают признательность Ю.А. Карпову (Институт химических проблем микроэлектроники, Москва) за предоставление источников для процесса СМЛЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 99-02-17750, 99-03-32757, 01-02-16439), INTAS (грант 99-01872) и MWO (проект 047.009.013).

## Список литературы

- [1] J. Stimmer, A. Reittinger, J.F. Nützel, G. Abstreiter, H. Holzbrecher. Ch. Buchal. Appl. Phys. Lett., **68**, 3290 (1996).
- [2] R. Serna, J.H. Shin, M. Lohngmeier, E. Vlieg, A. Polman, P.F.A. Alkemade. J. Appl. Phys., **79**, 2658 (1996).
- [3] В.П. Кузнецов, Р.А. Рубцова. ФТП, **34**, 519 (2000).

- [4] M. Stepikhova, A. Andreev, B. Andreev, Z. Krasil'nik, V. Shmagin, V. Kuznetsov, R. Rubtsova, W. Jantsch, H. Ellmer, L. Palmetschoffer, H. Preier, Yu. Karpov, K. Piplits, H. Hutter. *Acta Phys. Polon. A*, **94**, 549 (1998).
- [5] А.Ю. Андреев, Б.А. Андреев, М.Н. Дроздов, В.П. Кузнецов, Н.Г. Калугин, З.Ф. Красильник, Ю.А. Карпов, Р.А. Рубцова, М.В. Степихова, Е.А. Ускова, В.Б. Шмагин, Е. Хельмут, Л. Пальметсхофер, К. Пиплитц, Х. Хайнц. *ФТП*, **33**, 156 (1999).
- [6] B.A. Andreev, A.Yu. Andreev, H. Ellmer, H. Hutter, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, S. Lanzerstorfer, L. Palmetschoffer, K. Piplits, R.A. Rubtsova, N.S. Sokolov, V.B. Shmagin, M.V. Stepikhova, E.A. Uskova. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 534 (1999).
- [7] 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. Palmetschoffer, H. Ellmer. *Thin Sol. Films*, **381**, 164 (2001).
- [8] M. Stepikhova, B. Andreev, Z. Krasil'nik, A. Soldatkin, V. Kuznetsov, O. Gusev. *Mater. Sci. Eng. B*, **81** (1–3), 67 (2001).
- [9] В.Б. Шмагин, Б.А. Андреев, А.В. Антонов, З.Ф. Красильник, М.В. Степихова, В.П. Кузнецов, Е.А. Ускова, О.А. Кузнецов, Р.А. Рубцова. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **65**, 276 (2001).
- [10] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [11] V.P. Kuznetsov, A.Yu. Andreev, O.A. Kuznetsov, L.E. Nikolaeva, T.M. Sotova, N.V. Gudkova. *Phys. St. Sol. (a)*, **127**, 371 (1991).
- [12] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Л., Наука, 1981).
- [13] С.В. Булярский, Н.С. Грушко. *Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах* (М., Изд-во МГУ, 1995) гл. 1, с. 23.
- [14] F.Y.G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduano, B. Zheng, H. Kitagawa, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. In: *Rare Earth Doped Semiconductors*, ed. by G.S. Pomrenke, P.B. Klein, and D.W. Langer [Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Pittsburgh)], **422**, 1996] p. 87.
- [15] V.V. Emtsev, V.V. Emtsev jr., D.S. Poloskin, E.I. Shek, N.A. Sobolev, J. Michel, L.C. Kimerling. *ФТП*, **33**, 1192 (1999).
- [16] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3867 (1995).
- [17] Б.А. Андреев, М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, А.О. Солдаткин, И.Н. Ясиевич. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **65**, 271 (2001).
- [18] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, И.Н. Ясиевич. *ФТТ*, **38**, 1474 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrically active centers in light emitting Si:Er layers grown with sublimation molecular beam epitaxy

V.B. Shmagin, B.A. Andreev, A.V. Antonov, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov\*, O.A. Kuznetsov\*, E.A. Uskova\*, C.A.J. Ammerlaan†, G. Pensl‡

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

\* Physicotechnical Institute,  
N. Novgorod State University,  
603600 Nizhny Novgorod, Russia

† Van der Waals–Zeeman Institute,  
University of Amsterdam,  
1018 XE Amsterdam, The Netherlands

‡ Institute of Applied Physics,  
University of Erlangen-Nurnberg,  
Gebäude A3, D-91058, Erlangen, Germany

**Abstract** The electrically active defects in light-emitting Si:Er layers grown on Si substrates with sublimation molecular-beam epitaxy (SMBE) are investigated using admittance spectroscopy with temperature scanning and deep level transient spectroscopy. The total concentration of electrically active defects is defined by shallow donors with the ionization energy from 0.016 to 0.045 eV. The growth and post-growth annealing influence on electrically active defects in SMBE Si:Er layers is investigated. The essential difference between deep defects formed in SMBE and ion implanted Si:Er layers is found. It is supposed that there are additional channels of the energy transfer to  $\text{Er}^{3+}$  ions, not connected with energy level  $E_C - 0.15$  eV, in SMBE Si:Er layers.