

# Светоизлучающие структуры Si:Er, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии: структурные дефекты

© В.И. Вдовин\*, П. Вернер\*\*, Н.Д. Захаров\*\*, Д.В. Денисов, Н.А. Соболев, В.М. Устинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт химических проблем микроэлектроники,  
119017 Москва, Россия

\*\* Институт физики микроструктур им. Макса Планка,  
Халле/Саале, Германия

E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2004 г.)

С помощью обычной и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы структурные дефекты в слоях кремния, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и легированных эрбием до концентрации  $[Er] = 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Основными типами протяженных структурных дефектов при  $[Er] \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  являются преципитаты Er округлой формы размером 4–25 nm, располагающиеся на границе эпитаксиального слоя–подложка, и пластинчатые выделения  $ErSi_2$ , залегающие в плоскостях  $\{111\}$  и распространяющиеся по всей толщине слоя.

Работа частично поддержана INTAS (грант N 2001-0194), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 02-02-16374 и 04-02-16935) и Отделением физических наук РАН в рамках научной программы „Новые материалы и структуры“.

## 1. Введение

Для создания светоизлучающих структур на основе монокристаллических слоев Si:Er широко используется метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Интенсивность люминесценции оптически активных центров, содержащих ионы эрбия, в эпитаксиальных слоях изменяется нелинейно с увеличением концентрации атомов эрбия  $[Er]$  и проходит через максимум при значениях, существенно меньших предельно вводимых концентраций [1–5]. Как следует из анализа литературных данных, максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при различных значениях  $[Er]$ , зависящих от примеси-активатора (кислород, фтор, углерод) и способа ее введения в эпитаксиальный слой:  $1.5 \cdot 10^{19}$  [1] и  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [2] — при введении кислорода через специальный капилляр в ростовой камере;  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  — при введении кислорода сублимацией  $Er_2O_3$  [3];  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  — при введении фтора сублимацией  $ErF_3$  [3];  $4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  — при введении углерода сублимацией из нагреваемой током графитовой нити [4];  $1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  — при легировании кислородом сублимацией  $ErO$  [5]. Вместе с тем также различные значения  $[Er]$  ( $2 \cdot 10^{18}$  [6] и  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [7]), соответствующие максимальной эрбиевой люминесценции, были установлены в тех случаях, когда намеренного введения примесей-активаторов не проводилось. Вероятно, этот разброс данных обусловлен особенностями образования структурных дефектов в эпитаксиальных слоях, зависящими от условий их выращивания. Уменьшение интенсивности люминесценции при больших значениях  $[Er]$  обычно связывалось с образованием структурных дефектов, которые могут являться эффективными центрами безызлучательной рекомбинации или уменьшать

число оптически активных ионов  $Er^{3+}$ . Детального изучения природы соответствующих структурных дефектов, образующихся в сильно легированных эрбием эпитаксиальных слоях кремния, не проводилось. В работе [6] были проведены структурные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии МЛЭ-слоев кремния с различным уровнем легирования эрбием. Наблюдавшиеся структурные дефекты были определены как преципитаты  $ErSi_2$  и пластинчатые силициды. К сожалению, авторы весьма условно обозначили природу выделений и не представили экспериментальных доказательств.

Цель настоящей работы заключается в установлении природы структурных дефектов, образующихся в эпитаксиальных слоях Si:Er в процессе МЛЭ-роста.

## 2. Экспериментальные условия

Образцы выращивались на установке SUPRA-32 (RIBER) на подложках  $n\text{-Cz-Si}$  с ориентацией (001) и удельным сопротивлением  $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Эпитаксиальный рост проводился при постоянной температуре подложки  $600^\circ\text{C}$ . Поток кремния создавался с помощью электронно-лучевого испарения  $n\text{-FZ-Si}$  с удельным сопротивлением  $2 \Omega \cdot \text{cm}$ . Легирование растущего слоя редкоземельным элементом осуществлялось с помощью эффузионной ячейки с металлическим Er. Температура ячейки составляла 740, 780 и  $800^\circ\text{C}$ , что позволило получить МЛЭ-слои с концентрацией  $[Er] = 8 \cdot 10^{18}$ ,  $2 \cdot 10^{19}$  и  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , согласно данным обратного резерфордского рассеяния протонов с энергией  $231 \text{ keV}$  [7]. Эпитаксиальные слои содержали, согласно данным вторичной ионной мас-

спектрометрии, примеси кислорода и углерода с концентрациями  $[O] \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $[C] \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Эти значения определяются давлением остаточных газов ( $\leq 8 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ ) в ростовой камере в процессе роста и превышают максимальную растворимость в объемных монокристаллах. В полученном ряду образцов интенсивность линии фотолуминесценции возрастает примерно в 2 раза и достигает максимального значения при  $[Er] = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а затем уменьшается более чем на порядок величины [7].

Структурные исследования эпитаксиальных слоев проводились на продольных и поперечных срезах образцов с помощью обычной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEM 200CX) и высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ, микроскоп JEM 4010).

### 3. Результаты и обсуждение

Развитая дефектная структура сформировалась в эпитаксиальном слое с наибольшей концентрацией  $[Er] \sim 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . На рис. 1 показано изображение поперечного среза образца, полученное в отражении (220). Дислокации не наблюдаются по всей толщине слоя ( $0.7 \mu\text{m}$ ). Структурная неоднородность эпитаксиального слоя представлена выделениями второй фазы двух видов с различным распределением по глубине слоя. В области границы слой-подложка располагается полоса дефектов, создающих контраст темных пятен. В условиях абсорбционного контраста, т.е. в отсутствие сильных отражений на дифракционной картине, характер контраста на этих дефектах остается практически таким же. Этот факт позволяет предположить, что данные дефекты являются преципитатами. Они имеют примерно сферическую форму с диаметром от 4 до 25 nm. Плотность преципитатов равна  $(5 \pm 2) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . По толщине слоя распространяются пластинчатые выделения, залегающие в плоскостях типа  $\{111\}$ . Пластинчатые выделения, выходящие торцом на поверхность фольги  $\{110\}$ , представлены прямыми наклонными полосами темного контраста. Соответственно выделения,

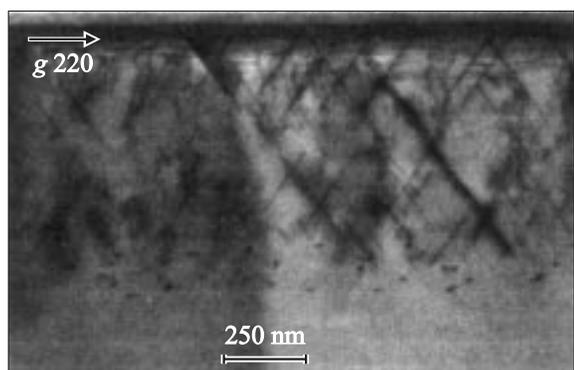


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного среза образца с концентрацией эрбия  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

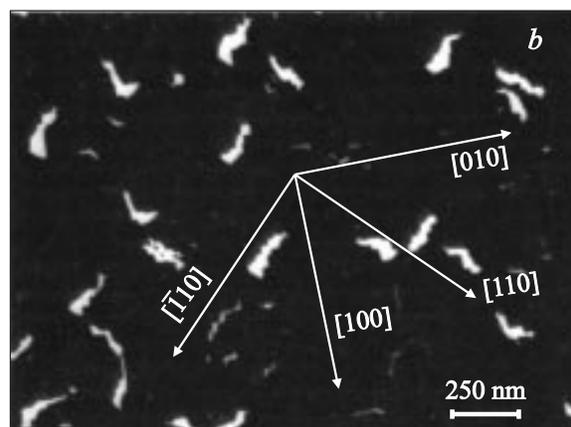
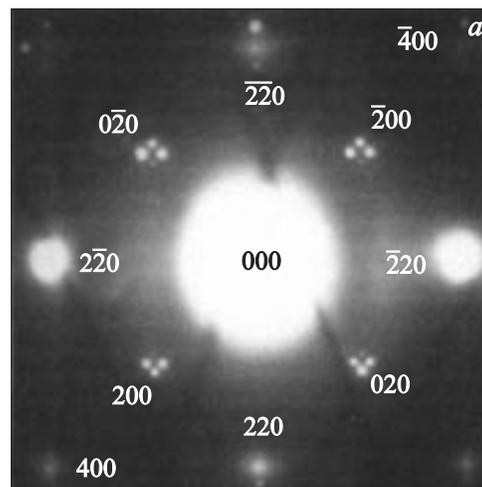


Рис. 2. Картина электронной дифракции (a) и темнопольное ПЭМ-изображение в экстрарефлексах (b) продольного среза того же образца, что и на рис. 1.

лежащие в другой паре наклонных плоскостей  $\{111\}$ , проецируются по плоскости залегания и представлены полосами зигзагообразной формы.

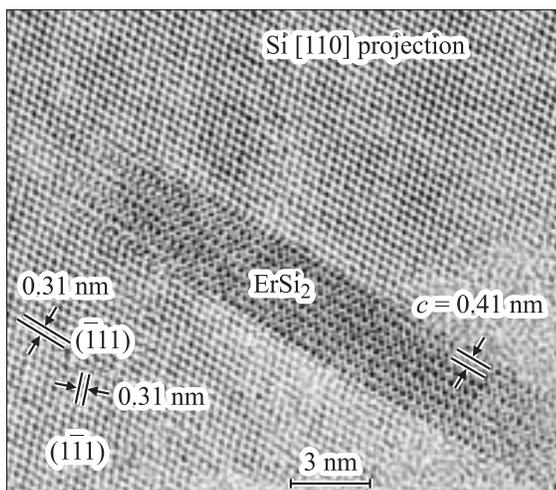
Как следует из рис. 1, образование пластинчатых выделений не связано непосредственно с преципитатами, располагающимися на границе эпитаксиальный слой-подложка. На картинах электронной дифракции от поперечного среза наблюдаются экстрарефлексы (изображения не показаны). На темнопольных изображениях, полученных в экстрарефлексах, ярко высвечиваются пластинчатые выделения, выходящие торцом на поверхность фольги, тогда как контраст на преципитатах в области границы остается темным. Этот факт указывает на различную природу этих двух видов выделений второй фазы.

На рис. 2 представлены результаты исследований продольного среза этого же эпитаксиального слоя в его приповерхностной части толщиной около  $0.3 \mu\text{m}$ . На картине электронной дифракции наблюдаются экстрарефлексы (рис. 2, a), которые группируются около основных рефлексов от матрицы кремния и располагаются вдоль направлений типа  $\langle 110 \rangle$ . Такое характерное

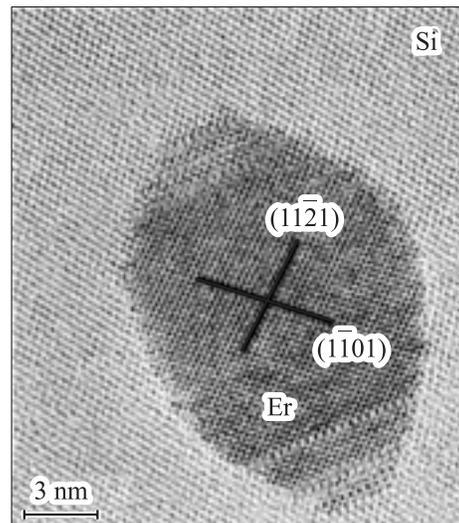
расположение экстрарефлексов указывает на то, что их появление вызвано образованием в матрице слоя пластинчатых выделений, залегающих в плоскостях  $\{111\}$ . Наиболее яркие экстрарефлексы наблюдаются вблизи рефлексов типа  $\{200\}$ , хотя формально последние запрещены в алмазоподобной кристаллической решетке. На темнопольном изображении, полученном от группы экстрарефлексов вблизи одного из рефлексов  $\{200\}$ , ярко высвечиваются как крупные, так и очень мелкие пластинчатые выделения (рис. 2, *b*), что указывает на одинаковую их природу. Выделения имеют четкую кристаллографическую ориентацию в матрице слоя. Мелкие выделения расположены точно вдоль кристаллографических направлений типа  $\langle 110 \rangle$ , а у крупных выделений с этими направлениями совпадают фрагменты их зигзагообразного контура, а также линии, по которым плоскость выделений обрывается поверхностью фольги. Последнее подтверждает тот факт, что пластинчатые выделения лежат в наклонных плоскостях типа  $\{111\}$ .

В эпитаксиальном слое с концентрацией атомов  $[\text{Er}] \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  наблюдаются аналогичные дефекты кристаллической решетки. Отличие заключается только в меньшей плотности пластинчатых выделений. В слое с минимальной концентрацией  $[\text{Er}] \sim 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  пластинчатые выделения не наблюдаются, а дифракционная картина от эпитаксиального слоя соответствует монокристаллическому кремнию.

Определение кристаллографической структуры Er-содержащих выделений с помощью ВРЭМ проводилось на образце с наибольшей концентрацией атомов редкоземельного элемента. На рис. 3 показано изображение пластинчатого выделения в поперечном сечении  $[110]$  эпитаксиального слоя. Анализ ВРЭМ-изображения указывает на то, что пластинчатые выделения представляют собой дисилицид эрбия,  $\text{ErSi}_2$  (пространственная группа  $R\bar{6}/mmm$ ). Из рисунка хорошо видно, что атомные плоскости  $(0001)$  преципитата параллельны атомным плоскостям  $(\bar{1}11)$  матрицы Si. Кроме того, не наблюдаются дислокации несоответствия, что свидетельствует



**Рис. 3.** ВРЭМ-изображение пластинчатого выделения в эпитаксиальном слое Si:Er (поперечное сечение  $[110]$ ).



**Рис. 4.** ВРЭМ-изображение выделения округлой формы в области границы слой-подложка (поперечное сечение  $[110]$ ).

об отсутствии значительных механических напряжений между пластинчатыми выделениями и матрицей кремния. На рис. 4 приведено ВРЭМ-изображение преципитата округлой формы, располагающегося в области границы слой-подложка. Анализ ВРЭМ-изображения показывает, что кристаллическая решетка преципитата соответствует фазе металлического Er.

Образование двух различных эрбийсодержащих фаз в эпитаксиальном слое кремния, а также зависимость возможности их образования от объемной концентрации Er указывают на то, что на ростовой поверхности слоя происходят сложные взаимодействия между адсорбированными атомами эрбия, примесей-активаторов (кислород, углерод) и кремния. Следствием этих взаимодействий является образование оптически активных комплексов эрбий-кислород (углерод) и преципитатов дисилицида эрбия. Причем скорость образования комплексов эрбий-кислород (углерод) с учетом большей электроотрицательности примесей-активаторов, чем у кремния, должна быть больше скорости образования  $\text{ErSi}_2$ . В таком случае образование  $\text{ErSi}_2$  должно происходить только за счет избыточных атомов эрбия на поверхности растущего слоя, которые не захватываются в комплексы эрбий-кислород (углерод). Это предположение позволяет объяснить установленный в данной работе факт, что выделения  $\text{ErSi}_2$  отсутствуют в слое с величиной  $[\text{Er}] = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , превышающей предел растворимости эрбия в кремнии [6], и образуются при значении  $[\text{Er}] = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и выше. Образование преципитатов Er в приграничной области слоя, вероятно, также обусловлено особенностями физико-химических процессов, происходящих на поверхности растущего слоя на начальной стадии роста. Как было показано ранее в [7], в МЛЭ-слоях Si:Er на границе с подложкой образуется переходная область, в которой регистрируется скачок на концентрационных профилях эрбия и примесей.

Увеличение плотности пластинчатых выделений ErSi<sub>2</sub> при увеличении концентрации вводимого эрбия от  $2 \cdot 10^{19}$  до  $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  происходит в существенно меньшей степени, чем снижение интенсивности фотolumинесценции. Это позволяет предположить, что пластинчатые выделения не являются эффективными каналами безызлучательной рекомбинации. На это же указывает достаточно высокая интенсивность люминесценции в выращенном эпитаксиальном слое с  $[\text{Er}] = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Образование каналов безызлучательной рекомбинации также не связано с протяженными дефектами, какими могли бы быть дислокации. Представляется маловероятным, что наблюдаемое падение интенсивности люминесценции связано с уменьшением концентрации оптически активных центров, поскольку температура эпитаксиального роста постоянна, а концентрация эрбия увеличена всего в 2 раза. Наблюдавшееся уменьшение интенсивности люминесценции, по-видимому, обусловлено эффективными каналами безызлучательной рекомбинации, образование которых происходит за счет избыточных атомов эрбия на поверхности растущего слоя, не участвующих в формировании оптически активных центров и дисилицида. Интересно отметить, что любой избыточный компонент в системе взаимодействующих атомов эрбия, примесей-активаторов и кремния может участвовать в образовании центров безызлучательной рекомбинации. Так, в работе [8] было показано, что дополнительная имплантация ионов кислорода в МЛЭ-слой Si:Er с величиной  $[\text{Er}] = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и последующие термические отжиги не приводят к увеличению интенсивности линии ионов Er<sup>3+</sup> и изменению формы спектра люминесценции. До имплантации кислорода только определяемая концентрацией примесей-активаторов часть вводимого эрбия уходит на образование оптически активных центров, а другая („лишняя“) идет на образование выделений ErSi<sub>2</sub>. Поэтому имплантация ионов кислорода и последующий отжиг не приводят к появлению дополнительных Er-содержащих оптически активных центров (ввиду отсутствия его в несвязанном состоянии), а сопровождаются формированием центров безызлучательной рекомбинации. Авторы [6] пришли к аналогичному заключению о том, что наблюдавшиеся в исследованных ими структурах центры с глубокими уровнями являются более эффективными каналами безызлучательной рекомбинации, чем обнаруженные структурные дефекты.

#### 4. Заключение

В эпитаксиальных слоях кремния, выращенных методом МЛЭ и легированных до концентрации  $[\text{Er}] = 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , не происходит образования дислокаций. Основными типами дефектов кристаллической решетки слоя являются преципитаты Er округлой формы размером 4–25 nm, располагающиеся непосредственно на границе слой-подложка, и пластинчатые выделения ErSi<sub>2</sub>, залегающие в плоскостях {111} и распространяющиеся

по всей толщине слоя. Природа выделений установлена методом ВРЭМ. Пластинчатые выделения не образуются в слоях с  $[\text{Er}] \leq 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . При  $[\text{Er}] \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  размеры и плотность пластинчатых выделений изменяются пропорционально концентрации. Зарождение пластинчатых выделений не связано с преципитатами Er на границе эпитаксиальный слой-подложка. Скорость образования оптически активных комплексов выше скорости образования дисилицида. Выделения дисилицида не являются эффективными каналами безызлучательной рекомбинации.

#### Список литературы

- [1] R. Serna, J.H. Shin, M. Lohmeier, E. Vlieg, A. Polman, P.F.A. Alkemade. *J. Appl. Phys.* **79**, 5, 2658 (1996).
- [2] J. Stimmer, A. Reittinger, J.F. Nutzel, G. Absreiter, H.P. Holzbrechter, Ch. Buchal. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 23, 3290 (1996).
- [3] W.-X. Ni, K.B. Joelsson, C.-X. Du, I.A. Buyanova, G. Pozina, W.M. Chen, G.V. Hansson, B. Monemar, J. Cardenas, B.G. Svensson. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 25, 3383 (1997).
- [4] M. Markmann, E. Neufeld, A. Sticht, K. Brunner, G. Abstreiter. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 17, 2584 (1999).
- [5] C.-X. Du, W.-X. Ni, K.B. Joelsson, F. Duteil, G.V. Hansson. *Opt. Mater.* **14**, 259 (2000).
- [6] 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. Chen. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 236 (1993).
- [7] Н.А. Соболев, Д.В. Денисов, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, Б.Я. Бер, А.П. Коварский, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.М. Устинов, Г.Э. Цирлин, Т.В. Котерева. *ФТТ* **47**, 1, 106 (2005).
- [8] Н.А. Соболев, Д.В. Денисов, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, Е.О. Паршин. *ФТТ* **47**, 1, 110 (2005).