

Влияние ионного легирования на фотолюминесценцию в кремнии, связанную с дислокациями, сформированными путем имплантации ионов Si^+

© А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.С. Королев, А.О. Тимофеева, В.К. Васильев, А.Н. Шушунов, А.И. Бобров, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум[†], Е.И. Шек*

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

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

(Получена 14 мая 2013 г. Принята к печати 26 мая 2013 г.)

Исследовано влияние дополнительной имплантации примесных ионов C^+ , O^+ , B^+ , P^+ и Ge^+ с отжигом при 800°C на поведение линии дислокационной фотолюминесценции $D1$, полученной в образцах кремния путем имплантации ионов Si^+ в условиях стабилизации температуры с последующим отжигом в окислительной хлорсодержащей атмосфере. Установлено, что интенсивность линии $D1$ существенно зависит от типа внедряемых атомов и дозы имплантации. Повышение интенсивности линии $D1$ наблюдается при имплантации кислорода и бора, тогда как в остальных случаях фотолюминесценция ослабляется. Обсуждаются механизмы такого поведения, в частности роль кислорода и его взаимодействия с имплантируемыми примесями.

1. Введение

Разработка кремниевых светоизлучающих диодов, основанных на использовании дислокационной люминесценции (ДЛ) [1], — перспективное направление современной микроэлектроники. Наибольший интерес представляет линия ДЛ $D1$, расположенная вблизи длины волны 1.5 мкм , т.е. в области минимума оптических потерь кварцевых световодов. В настоящее время отсутствует единая точка зрения на природу этой линии. Согласно одной из них, за линию $D1$ ответственны энергетические уровни, связанные с особенностями структуры ядер дислокаций [2], другие предполагают, что эти уровни обусловлены дефектными и дефектно-примесными комплексами, локализованными в окрестностях ядер (атмосферах Коттрелла) [2,3], причем в процессах возбуждения линии $D1$, кроме уровней точечных дефектов, могут участвовать энергетические зоны дислокационных ядер [4].

Если примеси принимают участие в люминесценции, то для выяснения ее механизма полезно использовать метод ионной имплантации, позволяющий контролируемо вводить различные примеси в области кристалла, где расположены предварительно сформированные центры ДЛ. При этом структуры с ДЛ также целесообразно формировать методом ионной имплантации; это дает возможность (с большей или меньшей степенью приближения) пространственно совмещать области локализации центров ДЛ и имплантированных примесей.

Одним из эффективных способов формирования структур с ДЛ является имплантация ионов Er^+ , O^+ , Si^+ с последующим отжигом в окислительной хлорсодержащей атмосфере (ХСА) [1]. С точки зрения исследования влияния ионного легирования на ДЛ для формирования центров ДЛ лучше всего использовать имплантацию

ионов Si^+ [5,6], когда отсутствует „химическое“ влияние внедряемых атомов.

В настоящей работе исследовано влияние ионной имплантации различных примесей — O , C , P , B и Ge на спектр фотолюминесценции (ФЛ) кремния, в котором линия $D1$ была предварительно получена путем имплантации ионов Si^+ . Указанный набор включает в себя электрически активные примеси (P , B) и примеси, неизбежно присутствующие в кремнии (O , C). Кроме того, в этот набор входят примеси с разными атомными радиусами. Все это облегчает суждение о роли различных факторов в поведении ДЛ при дополнительном легировании.

2. Методика эксперимента

Как известно, на формирование протяженных дефектов при отжиге кремния, подвергнутого ионной имплантации, оказывает влияние структурное состояние, в частности состояние системы точечных дефектов и структуры непосредственно после имплантации. Это состояние связано с квазихимическими реакциями между точечными дефектами во время ионного облучения и возможной аморфизацией. Такие процессы существенно зависят от температуры. В отсутствие специальных мер температура образца может неконтролируемо повышаться в результате нагрева ионным пучком, что приводит к невоспроизводимости структурного состояния, для устранения которой необходим отвод выделенной тепловой энергии и контроль за температурой при облучении.

Для формирования дислокационных центров образцы кремния n -типа (марки КЭФ-4.5) были облучены на имплантере ИЛУ-200 ионами Si^+ с энергией 100 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ в условиях, при которых повышение температуры за счет нагрева ионным пучком не превышало 10°C . Затем образцы отжигались при 1100°C (1 ч)

[†] E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru

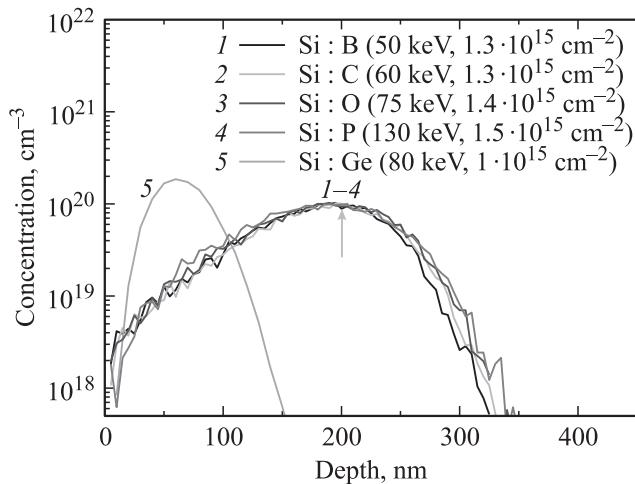


Рис. 1. Распределения ионов B^+ , C^+ , O^+ , P^+ , Ge^+ в Si, рассчитанные с использованием программы SRIM [7]. Стрелкой обозначена толщина слоя, предварительно аморфизованного ионами Si^+ .

в ХСА. Данная доза обеспечивала аморфизацию кремния на глубинах до ~ 200 нм (в соответствии с данными обратного резерфордского рассеяния).

Дополнительное облучение ионами C^+ , O^+ , B^+ , P^+ проводилось с энергиями соответственно 60, 75, 50 и 130 кэВ, при которых, согласно расчету по SRIM [7], средние проецированные пробеги ионов были равными и составляли ~ 200 нм (рис. 1). Использовались также ионы Ge^+ с энергией 80 кэВ, при этом величина пробега была меньше, чем для остальных ионов. (Имплантер ИЛУ-200 не давал возможности сепарировать ионы с массой порядка 70 а.е. при энергиях, превышающих 80 кэВ). Применялись две дозы ионного легирования — „большая“, соответствующая концентрации атомов примеси в максимуме распределения $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, и „малая“ — в 100 раз меньшая. В случае ионов Ge^+ дозы были равны $1 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Значения „больших“ доз указаны на рис. 1. После имплантации примесей проводился отжиг при 800°C (0.5 ч) в атмосфере азота. Заметим, что температура 800°C — ниже обычно использованной при формировании центров ДЛ методом ионной имплантации [1].

Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились при 77 К с накачкой непрерывным полупроводниковым лазером, излучающим на длине волны 985 нм. Мощность лазерного излучения составляла ~ 0.5 Вт.

Структура части образцов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения. Для этих целей был использован микроскоп JEM-2100F (JEOL), работающий при ускоряющем напряжении 200 кВ. В использованном режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в светлом поле диаметр электронного зонда составлял 0.7 нм. Подготовка поперечного среза производилась по стандартной технологии на оборудовании фирмы Gatan.

3. Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ контрольного (нелегированного) образца (рис. 2) наряду с линией близкраевой ФЛ кремния в районе 1.1 мкм содержал характерную линию при ~ 1.5 мкм, связанную с дислокационной люминесценцией $D1$ [1–4].

Облучение ионами примесей даже с „малой“ дозой в отсутствие отжига вызывает практически полное гашение линии $D1$ за счет генерации радиационных дефектов — центров безызлучательной рекомбинации (ЦБР). Последующий отжиг приводит к восстановлению линии $D1$ (кроме случая облучения ионами C^+ с большой дозой). Вместе с тем отжиг при 800°C ослабляет ФЛ исходного, необлученного образца (рис. 2, кривая 2). Ослабление ФЛ при таком отжиге, по-видимому, обусловлено внесением неконтролируемых примесей — ЦБР. О внесении ЦБР свидетельствует также снижение интенсивности линии близкраевой ФЛ.

Интенсивность ФЛ облученных ионами образцов после заключительного отжига при 800°C существенно зависит от типа и дозы легирующей примеси (рис. 3).

Легирование углеродом (в отожженных после имплантации C^+ образцах) приводит к монотонному снижению интенсивности ФЛ линии $D1$ с ростом дозы (рис. 3, *b*), что указывает на формирование дополнительных ЦБР. Имплантированный при „малой“ дозе кислород, наоборот, повышает интенсивность ФЛ. (Заметим, что при „малой“ дозе концентрация имплантированного кислорода в максимуме распределения — такого же порядка, как в слитках кремния, выращенных по методу Чохральского). Это согласуется с данными [5] о положительном влиянии умеренных концентраций кислорода (содержащегося в Si, выращенном по методу Чохральского) на интенсивность линии $D1$ и свидетельствует в пользу участия кислорода в формировании

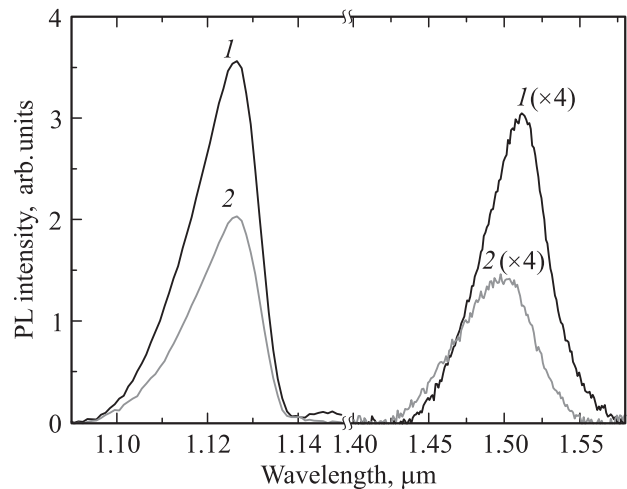


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов Si, имплантированных ионами Si^+ и отожженных в ХСА при 1100°C , в отсутствие (кривая 1) и после дополнительного отжига при 800°C (кривая 2).

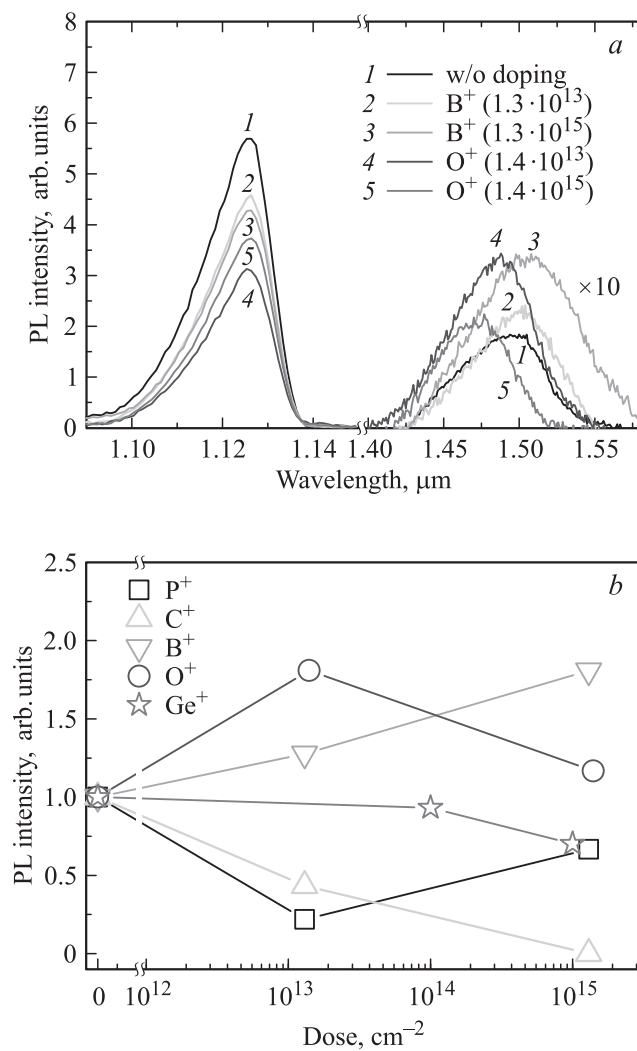


Рис. 3. Влияние легирования бором и кислородом на спектры ФЛ (а) и зависимости интенсивности ФЛ в максимуме линии D1 от дозы облучения различными ионами (б) после заключительного отжига при 800°С. За единицу интенсивности ФЛ на рис. 3, б принята интенсивность для образцов, не подвергавшихся дополнительному облучению, но отожженных при 800°С.

центров D1. Отрицательное влияние углерода может быть обусловлено, наряду с образованием ЦБР, и тем, что он реагирует с содержащимся в исходных образцах кислородом, снижая тем самым концентрацию излучательных центров ДЛ. При „больших“ дозах кислорода интенсивность ДЛ ниже, чем при малой дозе, и оказывается практически такой же, как и после отжига при 800° не легированного примесью образца. Вероятно, при „больших“ дозах O⁺ кислород образует преципитаты SiO_x или SiO₂, не вносящие вклада в линию D1. Интересно, что легирование кислородом приводит к сдвигу максимума ФЛ в сторону меньших длин волн (рис. 3, а). Преципитация кислорода в окрестностях дислокаций создает локальные механические напряжения, что вызывает искажение зонной структуры и, как след-

ствие, сдвигает энергетические уровни, ответственные за линию D1.

Легирование фосфором несколько ослабляет ФЛ, в большей степени при „малой“ дозе. Отрицательное влияние фосфора может быть обусловлено, как и в случае углерода, его реакцией с содержащимся в кремнии кислородом (формированием молекул P₂O₅); при „больших“ дозах возрастает доля атомов фосфора, не связанного с кислородом. Они могут пассивировать ЦБР, как это имеет место в системе SiO₂ : nc-Si [8], что частично компенсирует указанное отрицательное влияние этого элемента.

Легирование германием тоже оказывает на линию D1 гасящее влияние (рис. 3, б), которое в отличие от фосфора усугубляется с ростом дозы. Германий, как фосфор и углерод, тоже может связываться с кислородом, но следует учитывать и другой фактор, обусловленный размерным несоответствием атомов Si и Ge. Внедрение Ge⁺ создает растягивающие напряжения (в отличие от фосфора, бора и углерода, создающих при замещении атомов кремния сжимающие напряжения), влияющие на квазихимические реакции при формировании центров ДЛ.

Наиболее интересный результат получен в случае имплантации ионов бора: легирование бором оказывает на ДЛ положительное влияние, повышая интенсивность линии D1, особенно при „большой“ дозе. Такое влияние может быть связано с тем, что атомы бора объединяются (химически реагируют) с атомами „случайных“ примесей и дефектами — ЦБР, нейтрализуя их гасящее действие. Например, известны комплексы бора с собственными межузельными атомами, образующимися при отжиге имплантированного бором кремния [9]. Другой фактор — это уже упоминавшиеся механические напряжения, связанные с растворением атомов бора в узлах решетки.

Примечательно, что в тех случаях, когда интенсивность полосы D1 в результате легирования возрастает, интенсивность близкраевой полосы по сравнению с нелегированными образцами падает. Это свидетельствует о том, что ионное облучение вносит в объем кремния дефекты — ЦБР, которые не полностью отжигаются при 800°С. Положительное действие легирования бором (и кислородом) на ДЛ перекомпенсирует отрицательное влияние радиационных дефектов и связано с локальными процессами в окрестностях излучающих дислокаций, тогда как близкраевая ФЛ чувствительна к дефектам, локализованным вне этих окрестностей.

Вообще говоря, одним из факторов, приводящих к повышению интенсивности линии D1, могло быть также увеличение плотности дислокаций в результате имплантации примесей. Для проверки изменений дислокационной структуры произведены съемки методом СПЭМ образца с ДЛ, имплантированного бором при „малой“ дозе и затем отожженного при 800°С, а также контрольного образца с ДЛ, отожженного при 800°С, но без имплантации бора (рис. 4). Для контрольного образца

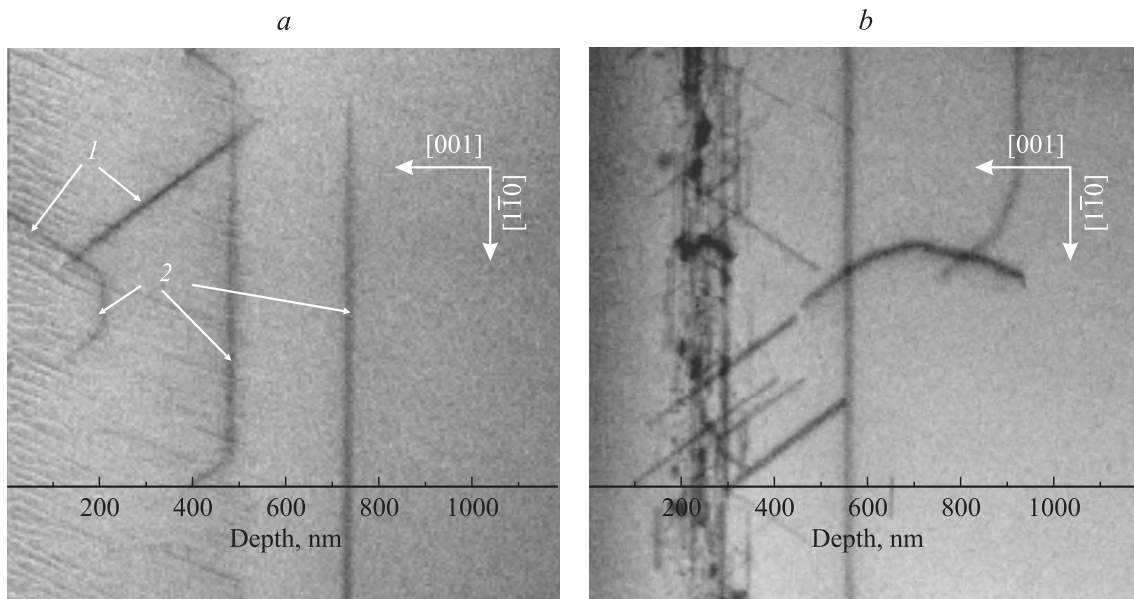


Рис. 4. Изображения СПЭМ поперечного среза образца Si, имплантированного ионами Si^+ и отожженного в ХСА при 1100°C , до (a) и после (b) легирования бором ($1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг при 800°C). Цифрами 1 и 2 на рис. 4, a помечены 60° -градусные и 90° -градусные дислокации соответственно.

на глубинах до 800 нм наблюдаются относительно редкие 60° -градусные и краевые (ломеровские) дислокации. Обращает на себя внимание наличие в контрольном образце, вблизи его поверхности, нарушенного слоя толщиной ~ 500 нм, в котором чередуются структурно-совершенные области и тонкие „прожилки“ светлого контраста, содержащие (как показали снимки высокого разрешения) многочисленные дефекты и искажения кристаллической решетки, представляющие собой, предположительно, диполи ломеровских дислокаций или скопления точечных дефектов.

После имплантации бора дозой $1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и заключительного отжига при 800°C структура образца существенно изменилась (рис. 4, b): не наблюдается нарушенный слой с „прожилками“, изменился и характер дислокационной структуры. На глубинах 100–400 нм выявляется большое количество 60° -градусных и ломеровских дислокаций с плоскостями скольжения (111) и (001) соответственно. Плотность дислокаций в этом образце существенно выше, чем до легирования.

Не связано ли наблюдаемое увеличение интенсивности линии D1 при легировании бором с увеличением плотности дислокаций? Пока на данный вопрос нельзя ответить однозначно; требуется, в частности, послойный анализ интенсивности ФЛ. Заметим, однако, что при внедрении примесных атомов в кремний, который не подвергался имплантации Si^+ , но отжигался после облучения при 800°C , люминесценция в области 1.4–1.6 мкм отсутствует. Поэтому повышение интенсивности линии D1, скорее всего, обусловлено не вновь возникшими дислокациями, а теми факторами, которые обсуждались выше.

4. Заключение

Установлено, что модификация линии D1 в спектре дислокационной ФЛ зависит от типа и концентрации легирующей примеси. Имплантация углерода, фосфора и германия гасит линию D1, имплантация кислорода с концентрацией, сравнимой с концентрацией в исходных образцах (Cz-Si), повышает интенсивность этой линии, тогда как при большой концентрации имплантированного кислорода изменение интенсивности испытывает обратную тенденцию. Ионное легирование бором оказывает положительное влияние на интенсивность линии D1, растущее с дозой. Факт повышения интенсивности ДЛ при ионном легировании кислородом и бором наиболее интересен с практической точки зрения. Уточнение закономерностей и механизмов влияния ионного легирования на ДЛ требует более детального исследования. Отдельного рассмотрения заслуживает сопутствующее влияние ионного облучения на интенсивность близкраевой ФЛ.

Исследование выполнено при поддержке фонда РФФИ (грант № 12-02-00980) и Министерства образования и науки Российской Федерации (федеральная целевая программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“).

Список литературы

- [1] Н.А. Соболев. ФТП, **44** (1), 3 (2010).
- [2] *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*, под ред. Ю.А. Осипьяна (М., Эдиториал УРСС, 2000).

- [3] A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 187 404 (2001).
- [4] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 520 (1995).
- [5] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Р.Н. Кютт, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, В.В. Афросимов, Д.И. Тетельбаум. *ФТП*, **45** (9), 1182 (2011).
- [6] N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, V.I. Vdovin, D.I. Tetel'baum, L.I. Khirunencko. *Solid State Phenomena*, **178–179**, 341 (2011).
- [7] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010).
- [8] A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, V.A. Burdov O.N. Gorshkov, A.I. Belov, D.A. Kambarov, V.A. Belyakov, V.K. Vasiliev, A.I. Kovalev, D.M. Gaponova. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 780 (2008).
- [9] L. Pelaz, M. Jaraiz, G.H. Gilmer, H.-J. Gossmann, C.S. Rafferty, D.J. Eaglesham, J.M. Poate. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2285 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of ion doping on photoluminescence of silicon originated from dislocations formed by Si⁺ ion implantation

*A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.S. Korolev,
A.O. Timofeeva, V.K. Vasiliev, A.N. Shushunov,
A.I. Bobrov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum, E.I. Shek**

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of additional implantation of C⁺, O⁺, B⁺, P⁺ and Ge⁺ impurity ions followed by annealing at 800°C on the behavior of dislocation-related D1 photoluminescence line obtained in silicon samples by Si⁺ ion implantation in the conditions of temperature stabilization with subsequent annealing in chlorine-containing atmosphere has been investigated. It is established that the intensity of D1 line strongly depends on the kind of implanted ion and irradiation dose. The increase in the D1 line intensity is observed when oxygen and boron are implanted, while in other cases the photoluminescence is quenched. The mechanisms of such a behavior, in particular the role of oxygen and its interaction with implanted impurities are discussed.