

Модификация центров дислокационной люминесценции в кремнии под влиянием кислорода

© Э.А. Штейнман

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: steinman@issp.ac.ru

Рассматриваются перспективы использования длинноволновой линии дислокационной люминесценции $D1$ в светоизлучающих диодах, изготовленных в рамках кремниевых технологий. Стандартное спектральное положение этой линии 807 meV не является каноническим и зависит от морфологии дислокационной структуры и примесного окружения индивидуальных дислокаций. Проанализированы данные по спектральному распределению интенсивности люминесценции в области линии $D1$ в зависимости от концентрации межузельного кислорода в образцах, параметров пластической деформации и термической обработки. На основании этих данных сделан вывод об определяющем влиянии кислорода на спектральное положение и интенсивность люминесценции в области линии $D1$. Показано, что для описания вероятной структуры центров рекомбинации можно использовать модель донорно-акцепторных пар, где в качестве донора выступают кислородные комплексы, а в качестве акцептора — структурные дефекты в ядре дислокации.

Работа поддержана грантами INTAS N 01-0194 и программой РАН „Новые материалы“.

Возрастающий интерес к светодиодам привел к повышению активности в области исследований оптических свойств материалов на основе кремния [1]. Наиболее интересным среди различных подходов к проблеме применения кремния для светодиодов является использование глубоких состояний, связанных с примесями и структурными дефектами. Уже при первой попытке изготовить кремниевый светодиод, в котором излучательная рекомбинация происходит на дислокационных состояниях, удалось получить люминесценцию при комнатной температуре [2].

Принято считать, что дислокационная фотолюминесценция (ДФЛ) в кремнии представляется в виде четырех основных линий $D1$ – $D4$ [3] с энергиями 807 , 873 , 935 и 997 meV соответственно. С точки зрения применения для светодиодов особый интерес представляет линия $D1$, так как ее энергия совпадает с окном наибольшей прозрачности волоконной оптики и находится в области прозрачности кремния. Кроме того, линия $D1$ обладает наибольшей температурной стабильностью. Отметим также, что дислокационные центры свечения чрезвычайно устойчивы к термической обработке образцов, поэтому они практически не подвержены деградации. Несмотря на длительное изучение центров, ответственных за ДФЛ, микроскопическая природа длинноволновых линий остается неясной. В качестве возможных источников линий $D1$ и $D2$ предлагались геометрические особенности на дислокационных линиях (перегибы или ступеньки) [4], деформационный потенциал [5], примесно-дислокационные комплексы [6] и точки пересечения дислокаций [7,8]. Однако ни одна из этих моделей не позволяла полностью описать экспериментальное поведение длинноволновых линий ДФЛ. Настоящая работа посвящена анализу полученных ранее данных и проведению дополнительных исследований с целью уточнения роли кислорода в формировании центров ДФЛ.

Постепенное увеличение плотности дислокаций за счет увеличения степени пластической деформации приводит к перераспределению спектральной интенсивности спектра ДФЛ в область линии $D1$ [9]. Причем вместо относительно узкой линии $D1$ с полушириной порядка 5 – 10 meV возникает широкая полоса (полуширина около 80 meV), состоящая из нескольких неразрешенных линий. Здесь и далее под полосой $D1$ будет пониматься область спектра 750 – 850 meV . Значительная интенсивность спектра в Fz-Si приходится на длинноволновое крыло линии $D1$. Напротив, в Cz-Si с дислокациями сильнее выражено коротковолновое крыло линии $D1$, а при высокотемпературном отжиге наблюдается постепенное смещение максимума широкой полосы в сторону больших энергий от $D1$ [10]. На рис. 1 приведены типичные спектры ДФЛ, полученные в разных условиях. Хорошо видно, что при относительно малой плотности дислокаций ($N_D \sim 10^6\text{ cm}^{-2}$) в спектре доминируют узкие линии $D1$ и $D2$ с полушириной порядка 5 meV . При увеличении N_D до 10^8 cm^{-2} или выше в кристаллах с низким содержанием межузельного кислорода ($[O_i] \sim 10^{16}\text{ cm}^{-3}$) сильнее проявляется длинноволновое крыло полосы $D1$, в то время как в кристаллах с большим содержанием кислорода ($[O_i] \sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) максимум полосы ДФЛ смещен в коротковолновую сторону. В работе [11] было показано, что в результате отжига при температуре 450°C образца Fz-Si, предварительно продеформированного при температуре 900°C , длинноволновое крыло линии $D1$ с максимумом около 780 meV увеличивается. Поскольку отжиг при 450°C стимулирует образование кислородных комплексов, обладающих донорным действием, — так называемых термодоноров (ТД), новая линия ДФЛ связывалась с рекомбинацией на центрах, включающих ТД и акцепторные дислокационные состояния. Результаты изучения температурного гашения линий $D1$ и 780 meV , а так-

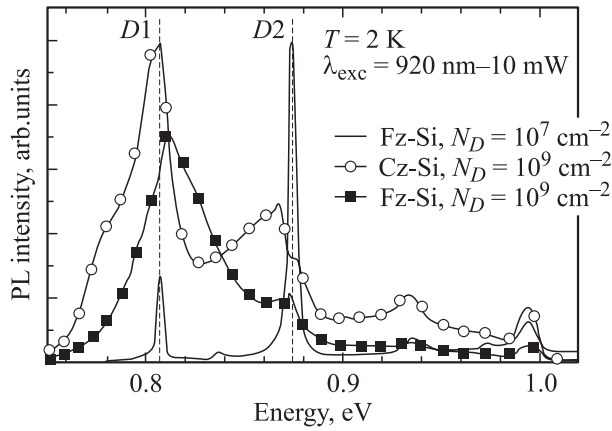


Рис. 1. Спектры ДФЛ в образцах Fz-Si для двух плотностей дислокаций и Cz-Si с большой плотностью дислокаций. Штриховые линии показывают стандартное положение линий D1 и D2.

же пассивация атомарным водородом подтвердили это предположение. Несмотря на то что концентрация $[O_i]$ в Fz-Si недостаточна для эффективного образования ТД, разумно предположить, что в окрестности дислокации эта концентрация значительно выше за счет собирания кислорода движущейся дислокацией [12].

Более значительные изменения линий ДФЛ наблюдаются при дополнительном отжиге образцов с дислокациями из Cz-Si [13]. Очевидно, что в этом случае роль диффузии атомов кислорода к дислокациям повышается. Действительно, известно, что протяженные дефекты обладают способностью собирать атомы примеси благодаря понижению энергии в системе примесь–дислокация. В частности, для кремния с дислокациями характерно экспоненциальное уменьшение концентрации межзельного кислорода $[O_i]$ в результате термической обработки при повышенных температурах [14], которое происходит на несколько порядков быстрее, чем в бездислокационных кристаллах. С другой стороны, преципитация кислорода на дислокациях подтверждается увеличением стартовых напряжений, необходимых для того, чтобы сдвинуть дислокацию с места [15]. Можно предположить, что существует температура, при которой возможно обратное растворение преципитатов. Это действительно подтверждается увеличением концентрации O_i в объеме в результате отжига при высоких температурах [16]. Следовательно, „испарение“ кислорода с дислокаций должно приводить к уменьшению стартовых напряжений. В работе [17] было показано, что температурная зависимость стартовых напряжений дислокаций в кремнии имеет излом в районе 1100°C , который интерпретировался авторами как отрыв дислокации от кислородной атмосферы. Исследование спектров ФЛ пластически деформированных образцов кремния в зависимости от температуры отжига и последующей закалки также показало, что начиная с температуры закалки 1000°C линии D1, D2 становятся

уже [18] и одновременно уменьшается бесструктурный фон. Таким образом, наблюдается корреляция между механическими и оптическими исследованиями свойств дислокаций, декорированных кислородом.

Обратимое изменение распределения интенсивности ФЛ в области линии D1 при отжиге и закалке свидетельствует об образовании комплексов примесь–дислокация, являющихся центрами рекомбинации, в которых роль основной примеси играет кислород. Таким образом, вводя дислокации посредством пластической деформации образца, мы получаем набор дислокаций с разной степенью декорирования кислородом, поэтому спектр ФЛ такого образца должен представлять собой суперпозицию нескольких полос ФЛ. Напротив, отжиг при высокой температуре и последующая закалка должны приводить к частичному освобождению дислокаций от кислорода. На рис. 2 показано влияние закалки от 1050°C и последующего отжига при 700°C на спектр ДФЛ Fz-Si с концентрацией $[O_i] \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, предварительно продеформированного при 900°C . Видно, что в результате закалки относительный вклад длинноволнового крыла уменьшается. Последующий отжиг при 700°C приводит к резкому перераспределению интенсивности в пользу длинноволнового крыла, что означает обратную диффузию атомов кислорода к дислокации и образование кислородно-дислокационных комплексов. Одновременно с перераспределением спектральной интенсивности закалка приводит к заметному гашению общей интенсивности ФЛ. Одной из причин этого является увеличение концентрации дефектов и как следствие уменьшение времени жизни. Поэтому спектры на рис. 2 нормированы на интегральную интенсивность ФЛ. На рис. 3 показано влияние послезакалочного

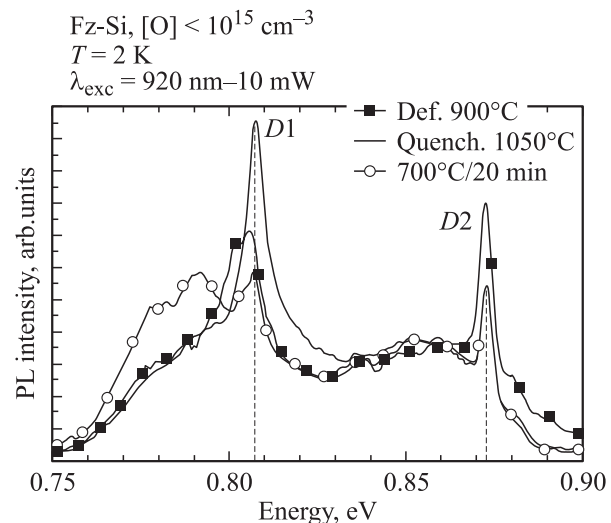


Рис. 2. Спектр ДФЛ образца кремния с низкой концентрацией кислорода после деформации при 900°C и его изменение в результате закалки от 1050°C и последующего отжига при 700°C . Штриховыми линиями показаны стандартные положения линий D1 и D2. Спектры нормированы на интегральную интенсивность.

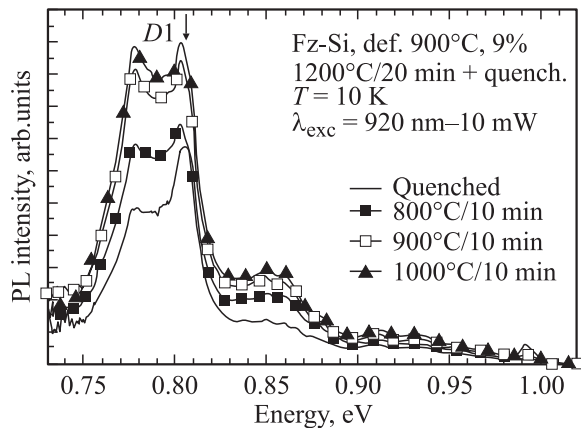


Рис. 3. Спектры ДФЛ Fz-Si после закалки от 1200°C и последующего изохронного отжига.

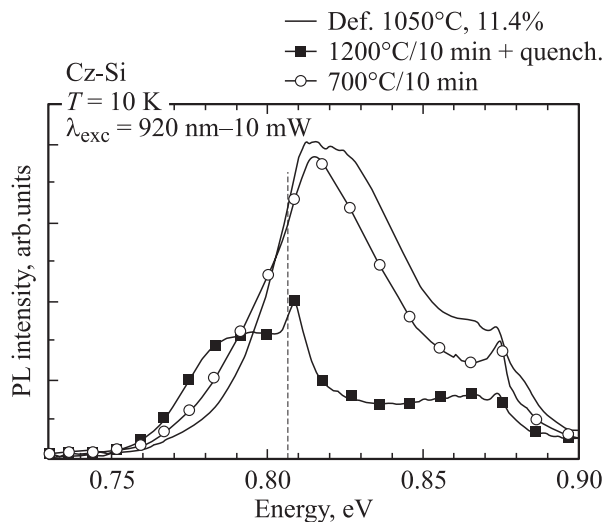


Рис. 4. Спектры ДФЛ Cz-Si после деформации, закалки и последующего отжига.

изохронного отжига на ДФЛ в Fz-Si, заключающееся в обратном увеличении интенсивности ФЛ. Хорошо виден опережающий рост длинноволнового крыла линии D1, свидетельствующий об увеличении доли рекомбинации через кислородно-дислокационные комплексы.

В образцах с большим содержанием $[O_i]$ в отличие от Fz-Si пластическая деформация при высокой температуре и малой скорости¹ сразу приводит к появлению полосы ДФЛ с максимумом, смещенным в коротковолновую сторону (рис. 4). В этом случае закалка также способствует появлению в спектре ДФЛ стандартной линии D1 и длинноволнового крыла. Фактически, здесь воспроизводится локальная концентрация кислорода около дислокации, которая в образцах с низкой концентрацией кислорода (Fz-Si) достигается только в результате отжига. Однако последующий отжиг восстанавливает пер-

¹ Под малой скоростью деформации понимается относительное изменение размеров образца за время порядка 10^{-3} min.

воначальную полосу со смещением в коротковолновую сторону максимумом (рис. 4). Можно предположить, что небольшое время предзакалочного отжига не позволяет восстановить однородное по объему распределение межузельного кислорода, поэтому обратная диффузия кислорода к дислокации происходит быстрее, чем в исходном образце. В целом процесс геттерирования кислорода дислокацией является немонотонным. Как было показано в работе [19], скорость собирания кислорода около дислокации определяется такими параметрами, как локальная и средняя по объему концентрация $[O_i]$, коэффициент диффузии и скорость преципитации кислорода на самой дислокации.

На рис. 5 показана зависимость этой смещенной полосы от мощности накачки [20]. Видно, что при изменении мощности накачки в 40 раз максимум полосы ДФЛ смещается в фиолетовую сторону более чем на 10 meV; дальнейшее увеличение мощности накачки не приводит к смещению максимума. Это свидетельствует о том, что полоса ДФЛ в Cz-Si также может быть обусловлена рекомбинацией донорно-акцепторного типа. Накачка мощностью 100 mW, по-видимому, достаточна для возбуждения ближайших донорно-акцепторных пар, поэтому дальнейшее увеличение мощности до 190 mW уже не приводит ни к возрастанию интенсивности ФЛ, ни к смещению максимума.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что кислород играет решающую роль в формировании центров ДФЛ. Причем модель рекомбинации, предложенная в работе [11] для полосы 778 meV, не противоречит результатам, полученным на образцах из Cz-Si, в которых основной пик ДФЛ смещен в коротковолновую сторону от D1. Как известно [21], к ТД относится целый ряд кислородных кластеров, содержащих от двух до десяти атомов кислорода и имеющих близкую энергию основного состояния донорного уровня, составляющую ~ 70 meV. С учетом этого подгонка расчетной кривой к экспериментальному спектру, выполненная в [11], дает для энергии акцепторного состояния величину

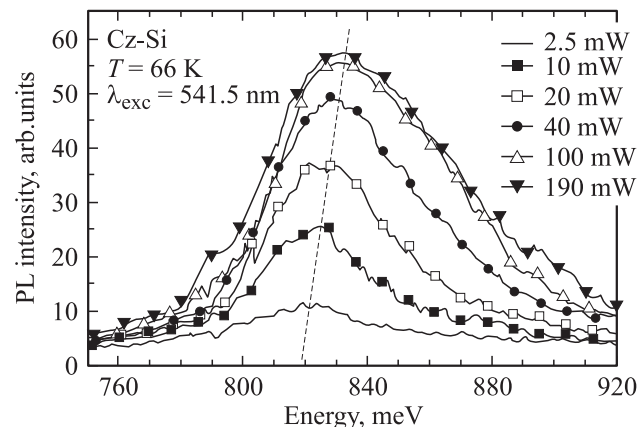


Рис. 5. Смещение максимума полосы ДФЛ при увеличении мощности накачки.

~ 360 meV. Поскольку энергия фотона, испущенного при рекомбинации на донорно-акцепторной паре, без учета ван-дер-ваальсового члена и участия фононов равна [22]

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + e^2/\epsilon r$$

(где E_g — ширина непрямой запрещенной зоны в Si, E_A и E_D — энергии ионизации донора и акцептора, r — расстояние между донором и акцептором, ϵ — низкочастотная диэлектрическая постоянная), кулоновский член для энергии фотона 830 meV (максимум полосы ДФЛ в образцах Cz-Si) должен составлять 95 meV, что соответствует расстоянию между донором и акцептором ~ 1.5 nm [22]. Эта величина представляется разумной. Таким образом, модель донорно-акцепторной рекомбинации позволяет описать спектральное распределение интенсивности в длинноволновой полосе ДФЛ.

Итак, в настоящей работе проанализированы экспериментальные данные для зависимости положения полосы ДФЛ от концентрации кислорода вблизи дислокации и показано, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются на основе предположения о рекомбинации донорно-акцепторного типа, где в качестве донора выступают кислородные кластеры, а акцептором является дислокационный дефект, ответственный за линию D1.

Список литературы

- [1] L. Pavesi. J. Phys.: Cond. Matter **15**, R 1169 (2003).
- [2] V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B **51**, 16, 10 520 (1995).
- [3] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма в ЖЭТФ **23**, 651 (1976).
- [4] M. Suesawa, Y. Sasaki, K. Sumino. Phys. Stat. Sol. (a) **79**, 173 (1983).
- [5] Yu. Lelikov, Yu. Rebane, S. Ruvimov, D. Tarhin, A. Sitnikova, Yu. Shreter. Proc. of the 10th Int. Conf. on Defects in Semiconductors / Ed. G. Davies, G.G. De Leo, M. Stavola. Trans. Tech, Zurich (1992). Mater. Sci. Forum **83-87**, 1321 (1992).
- [6] V. Higgs, E.C. Lightowers, C.E. Norman, P.C. Kightley. Proc. the 10th Int. Conf. on Defects in Semiconductors / Ed. G. Davies, G.G. De Leo, M. Stavola. Trans. Tech, Zurich (1992). Mater. Sci. Forum **83-87**, 1309 (1992).
- [7] T. Sekiguchi, K. Sumino. J. Appl. Phys. **79**, 3253 (1996).
- [8] E.A. Steinman, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, V.S. Avrutin, N.F. Izyumskaya. Semicond. Sci. Technol. **14**, 6, 582 (1999).
- [9] E.A. Steinman, V.V. Kveder, V.I. Vdovin, H.G. Grimmeiss. Solid State Phenomena **69-70**, 23 (1999).
- [10] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 10 131 (2000).
- [11] E.A. Steinman, H.G. Grimmeiss. Semicond. Sci. Technol. **13**, 124 (1998).
- [12] О.В. Конончук, В.И. Орлов, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ФТП **30**, 2, 256 (1996).
- [13] Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман. ФТТ **26**, 1772 (1984).
- [14] I. Yonenaga, K. Sumino. Proc. Yamada IX Conf. on Dislocations in Solids / Ed. H. Suzuki et al. Univ. Tokio Press, Tokio (1985). P. 385.

- [15] K. Sumino, H. Harada. Phil. Mag. A **44**, 1319 (1981).
- [16] I. Yonenaga, K. Sumino. J. Appl. Phys. **80**, 2, 734 (1996).
- [17] B. Ya. Farber, V.I. Nikitenko. Phys. Stat. Sol. (a) **73**, k 141 (1982).
- [18] А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман. ФТТ **28**, 1172 (1986).
- [19] S. Sekader, A. Giannattasio, R.J. Falster, P.R. Wilshaw. Solid State Commun. **95-96**, 43 (2004).
- [20] A.J. Kenyon, E.A. Steinman, C.W. Pitt, D.E. Hole, V.I. Vdovin. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 39, 2843 (2003).
- [21] M. Suesawa, K. Sumino. Phys. Stat. Sol. (a) **85**, 469 (1984).
- [22] U.O. Ziemelis, R.R. Parsons. Can. J. Phys. **59**, 784 (1981).