

# Температурные зависимости интенсивностей фотолюминесценции центров в кремнии, имплантированном ионами эрбия и кислорода

© Н.А. Соболев\*<sup>¶</sup>, К.Ф. Штельмах\*<sup>+</sup>, А.Е. Калядин\*, Е.И. Шек\*

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

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 мая 2015 г. Принята к печати 5 июня 2015 г.)

Исследована низкотемпературная фотолюминесценция в кристаллах *n*-Cz-Si после последовательной имплантации ионов эрбия при повышенной температуре и ионов кислорода при комнатной температуре. В спектрах фотолюминесценции наблюдаются так называемые *X*- и *W*-центры, сформированные из собственных межузельных атомов кремния, *H*- и *P*-центры, содержащие атомы кислорода, и *E<sub>g</sub>*-центр, содержащий ионы  $\text{Er}^{3+}$ . Определены энергии возгорания и гашения фотолюминесценции для этих центров. Для *X*- и *H*-центров энергии определены впервые. В случае *P*- и *E<sub>g</sub>*-центров значения энергий практически совпадают с литературными данными. Для *W*-центров энергии гашения и возгорания интенсивности фотолюминесценции зависят от условий их образования.

## 1. Введение

В настоящее время активно продолжают исследования по разработке кремниевых светодиодов для использования в оптоэлектронных устройствах. Накопилось достаточно много экспериментального материала, свидетельствующего о существенной роли образующихся дефектов на промежуточных стадиях изготовления таких приборов. Так, было продемонстрировано, что формирование на промежуточной стадии имплантационных дефектов [1,2] позволяет существенно улучшить параметры кремниевых светодиодов с собственной (так называемой краевой) люминесценцией. Имеется большое число публикаций по исследованию фотолюминесцентных центров в образцах, подвергнутых ионной имплантации [3 и ссылки в ней]. В основном в этих работах рассматривается влияние на спектры фотолюминесценции (ФЛ) таких параметров, как тип имплантируемых ионов, режимов имплантации и последующих отжига. В то же время имеется очень мало работ по исследованию температурной зависимости линий люминесценции после ионной имплантации [3–5]. В настоящей работе исследованы температурные зависимости люминесцентных линий после совместной имплантации ионов эрбия и кислорода.

## 2. Методика эксперимента

Ионы эрбия с энергиями 2.0 и 1.6 МэВ и дозами  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  (превышающими порог аморфизации кремния при комнатной температуре) имплантировались при 600 °С в пластины *n*-Cz-Si (100) с удельным сопротивлением 0.5 Ом · см. Дополнительная имплантация ионов кислорода с энергиями 0.29 и 0.23 МэВ и дозами  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  осуществлялась при комнатной температуре. Структурные свойства имплантированных

слоев исследовались с помощью обычной просвечивающей электронной микроскопии [6]. На поперечных срезах имплантированных образцов наблюдался слой с высокой плотностью микродефектов, располагающийся на глубине от 500 до 900 нм от поверхности пластины. На картинах дифракции прошедших электронов от имплантированного слоя наблюдаются четкие рефлексы от кремниевой матрицы, что указывает на отсутствие аморфизации и преципитации в этом слое. Микродефекты имели точечный контраст, не позволяющий идентифицировать их природу. Фотолюминесценция возбуждалась твердотельным лазером на длине волны 532 нм (диаметр луча  $\sim 2$  мм и интенсивность  $\sim 60$  мВт) и регистрировалась в диапазоне длин волн 1000–1650 нм при температурах 4.3–67 К с помощью автоматизированного монохроматора МДР-25 и InGaAs фотоприемника. Образец помещался в криостат УТРЕКС (разработка Института физики НАНУ, Киев, Украина), что позволяло поддерживать температуру с точностью  $\pm 0.2$  К.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные спектры ФЛ образцов после имплантации ионов эрбия и кислорода, измеренные при температурах 23, 37 и 67 К, приведены на рис. 1. В спектрах ФЛ при всех исследованных температурах наблюдается широкая полоса и несколько узких линий. Максимум полосы расположен в области 1200–1250 нм. По мере увеличения длин волн ее интенсивность снижается. Появление этой широкой полосы наблюдалось ранее после облучения кремния быстрыми частицами и ионной имплантации. Однако ее природа до сих пор не установлена [3]. Линии собственной люминесценции (band-to-band, так называемой краевой люминесценции) во всех спектрах практически не наблюдались.

<sup>¶</sup> E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

В спектрах наблюдается несколько узких люминесцентных линий, принадлежащих хорошо известным центрам. Наиболее интенсивными являются так называемые *W* безфононная линия с длиной волны 1218 нм и *X* безфононная линия с длиной волны 1193 нм. В дополнение к *W*-линии в спектрах присутствует линия *W'*, являющаяся ее фононным повторением (ТА фононы с энергией 19 мэВ). Считается, что *W*-линия принадлежит центру, включающему в себя три межузельных атома кремния (tri-interstitials, так называемые *I*<sub>3</sub>-кластеры) [4,7]. *X*-линия принадлежит кластеру, сформированному из четырех межузельных атомов кремния (tetra-interstitials, так называемые *I*<sub>4</sub>-кластеры) [4]. Появление *W*- и *X*-линий часто наблюдается после радиационного облучения кремния и ионной имплантации.

Температурные зависимости *W*- и *X*-линий приведены на рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции от температуры (*T*) описываются известной формулой [3]:

$$I(T) = I(0) \{1 + C/[1 + A \exp(-E_1/kT)]\}^{-1} \times [1 + H \exp(-E_2/kT)]^{-1}, \quad (1)$$

где *E*<sub>1</sub> и *E*<sub>2</sub> — энергии возгорания и гашения люминесценции, *C* — величина, включающая отношение сечений захвата экситона на люминесцентные центры и ловушки, *A* и *H* — константы связи для данного центра, *k* — постоянная Больцмана. При низких температурах экситоны захватываются на мелкие центры. При повышении температуры они освобождаются, диффундируют, а затем происходит их захват и последующая излучательная рекомбинация на люминесцентном центре. Энергия гашения люминесцентных центров определяет деактивацию возбужденного состояния центра. Как правило, этот процесс представляет собой многофононную безызлучательную рекомбинацию. Значения энергий возгорания и гашения люминесценции центров приведены в таблице. Литературные данные по значениям энергий приведены в этой же таблице. Для *X*-линии эти параметры нами определены впервые. Для *W*-линии

Энергии возгорания *E*<sub>1</sub> и гашения *E*<sub>2</sub> ФЛ, определенные в соответствии с моделью из работы [3] (см. выражение (1))

Линия	<i>X</i>	<i>W</i>	<i>H</i>	<i>P</i>	Er	Литература
$\lambda_{\max}$ , нм	1194	1214	1340	1616	1538	Данная статья
<i>E</i> <sub>1</sub> , мэВ	8.6	23 5–10	0.58	2.2 3	0	Данная статья [3]
<i>E</i> <sub>2</sub> , мэВ	21	44 14.7 59 50	19	11 14.7	14	Данная статья [3] [4] [5] [10] [11]

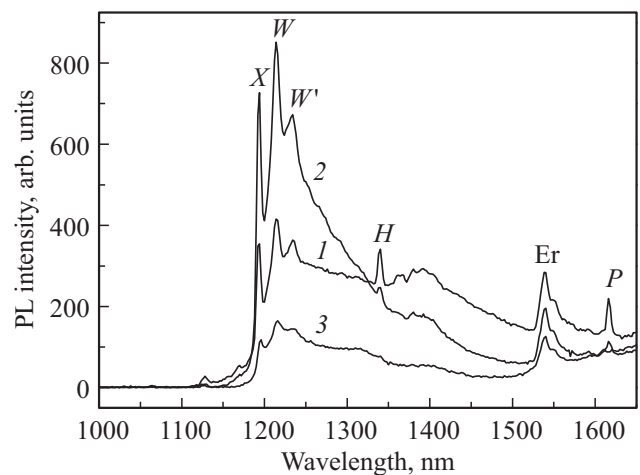


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов после облучения ионами эрбия и кислорода при температурах, К: 1 — 23, 2 — 37, 3 — 67.

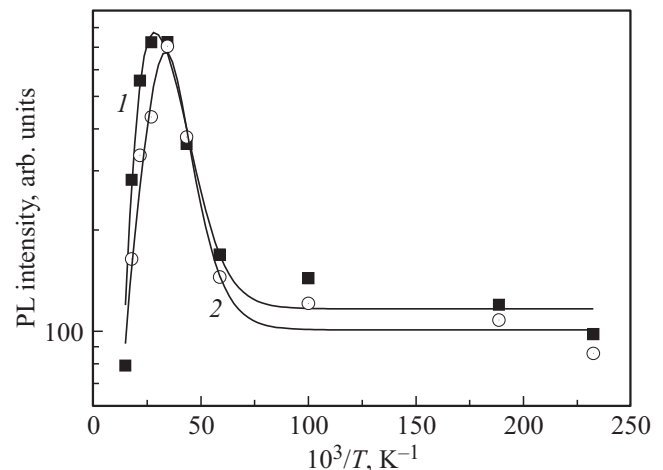


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности ФЛ *X*- (1) и *W*-линий (2).

значения энергий активации и гашения в нашей работе примерно в 3 раза больше, чем в работе [3]: 23 против 7.5 и 44 против 14.7 мэВ соответственно. В то же время значения энергии гашения люминесценции в [4] равно 59 и в [5] — 50 мэВ, т.е. очень близки к нашему значению. Разница в полученных значениях энергий, по-видимому, обусловлена условиями приготовления образцов. В работе [3] *W*-центры возникали после отжига образцов Cz-Si с большой концентрацией кислорода при 450 °С в течение 48 ч без радиационного воздействия. В работах [4,5] и настоящей работе *W*-центры формировались после имплантации ионов: Al, Si и P с энергиями 80–1200 кэВ и дозами  $1 \cdot 10^{12}$ – $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> [4], Si с энергией 300 кэВ и дозами  $1 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> [5], Er и O (в настоящей работе). В нашей предыдущей работе [6] после имплантации ионов Er и O в условиях, аналогичных настоящей работе, было обнаружено образование протяженных, так называемых (113),

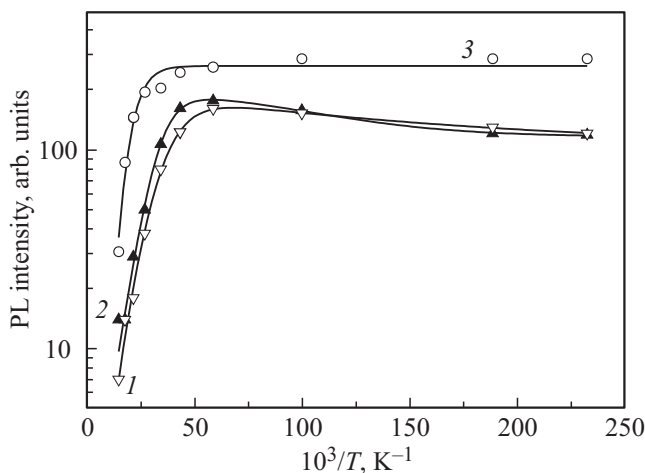


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности ФЛ  $H$ - (1),  $P$ - (2) и  $Eg$ -линий (3).

дефектов [8]. В работах [4,5]  $W$ -линия наблюдалась после постимплантационного отжига при  $300^\circ\text{C}$ . В этих двух работах также, возможно, возникали протяженные дефекты, которые оказывают существенное влияние на образование центров безызлучательной рекомбинации, а в конечном итоге на значения энергий возгорания и гашения люминесценции.

В спектрах люминесценции также наблюдаются узкие, но менее интенсивные линии  $H$  и  $P$  (см. рис. 1). Так называемые  $H$ -линия с длиной волны  $1339\text{ нм}$  и  $P$ -линия с длиной волны  $1617\text{ нм}$  принадлежат комплексам, в состав которых входят атомы кислорода. Они возникают не только при облучении или имплантации, но в существенно большей концентрации после термообработок  $\text{Cz-Si}$  с высокой концентрацией кислорода при температурах  $250\text{--}600^\circ\text{C}$  и длительности  $1\text{--}500\text{ ч}$  [3,9]. Температурные зависимости  $H$ - и  $P$ -линий приведены на рис. 3. Одинаковый (практически совпадающий) характер температурных зависимостей интенсивностей люминесценции центров  $P$  и  $H$  характеризуется близкими значениями энергий возгорания и гашения (см. таблицу). Это свидетельствует о близкой структуре центров. Значения энергий, характеризующих возгорание и гашение люминесценции, для  $H$ -линии измерены впервые. Интересно отметить, что значения энергий активации и гашения люминесценции для имплантированных образцов в данной работе очень близки к значениям в неимплантированных образцах [3]:  $2.2$  против  $3$  и  $11$  против  $14.7\text{ мэВ}$  соответственно.

В спектрах люминесценции также наблюдаются линии, принадлежащие центрам, в состав которых входят трехзарядные ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , а длина волны наиболее интенсивной линии равна  $1538\text{ нм}$  (рис. 1). При увеличении температуры до  $\sim 23\text{ К}$  интенсивность люминесценции практически не изменяется (рис. 3). Существенный спад интенсивности наблюдается при дальнейшем увеличении температуры до  $67\text{ К}$ . Экспериментальная

температурная зависимость интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  описывается формулой

$$I(T) = I(0)\{1 + C/[1 + A]\}^{-1}[1 + H \exp(-E_2/kT)]^{-1}, \quad (2)$$

полученной из (1) при  $E_1 = 0\text{ мэВ}$ . Энергия гашения интенсивности люминесценции в наших образцах составила  $E_2 = 14\text{ мэВ}$ . Аналогичные температурные зависимости наблюдались в работах [10,11]. При этом условия имплантации и отжига отличались от режимов в данной работе: имплантация при комнатной температуре ионов  $\text{Er}$  с энергиями  $320\text{--}2000\text{ кэВ}$  и дозами  $3.2 \cdot 10^{12}\text{--}8.7 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$  и ионов  $\text{O}$  с энергией  $285\text{ кэВ}$  и дозой  $8.7 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2}$  с последующими одностадийным  $900^\circ\text{C}$  или двухстадийным  $(600 + 900)^\circ\text{C}$  отжигами в [10] и имплантация при комнатной температуре ионов  $\text{Er}$  с энергиями  $800\text{--}1000\text{ кэВ}$  и дозами  $1 \cdot 10^{13}\text{--}1 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$  с последующим двухстадийным  $(600 + 900)^\circ\text{C}$  отжигом в [11]. При низких температурах возгорания интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  не наблюдалось в обеих работах. При повышении температуры происходит деактивация центров, обусловленная распадом экситонов, и имеет место гашение интенсивности ФЛ с энергиями  $\sim 10\text{ мэВ}$  в [10] и  $22\text{ мэВ}$  в [11]. Эти энергии достаточно хорошо совпадают с полученными данными в настоящей работе (см. таблицу).

#### 4. Заключение

Таким образом, определены энергии возгорания и гашения ФЛ для центров, образовавшихся после имплантации ионов эрбия при повышенной температуре и ионов кислорода при комнатной температуре. Впервые определены значения энергий для  $X$ - и  $H$ -центров, а значения энергий для  $P$ - и  $Eg$ -центров совпадают с литературными данными независимо от режимов приготовления образцов. Для  $W$ -центров энергии гашения и возгорания интенсивности ФЛ зависят от условий их образования. По-видимому, по сравнению с термообработкой кристаллов кремния с большой концентрацией атомов кислорода в случае ионной имплантации происходит образование протяженных дефектов, которые оказывают влияние на процессы возгорания и гашения ФЛ.

Авторы благодарны Е.О. Паршину за проведение ионной имплантации и И.Н. Ясевич за полезное обсуждение результатов данной работы. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-00473).

#### Список литературы

- [1] W.L. Ng, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature*, **410**, 192 (2001).
- [2] Н.А.Соболев, А.М.Емельянов, Е.И.Шек, В.И.Вдовин. *ФТТ*, **46**, 39 (2004).
- [3] G. Davies. *Phys. Rep.*, **176**, 83 (1989).
- [4] P.K. Giri. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 638 (2005).

- [5] Yu. Yang, J. Bao, C. Wang, M.J. Aziz. *J. Appl. Phys.*, **107**, 123 109 (2010).
- [6] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, В.И. Вдовин, Е.О. Паршин, М.И. Маковийчук. *ФТП*, **45**, 1038 (2011)
- [7] B.J. Coomer, J.P. Goss, R. Jones, S. Oberg, R. Broddon. *Physica B*, **273–274**, 505 (1999).
- [8] S. Takeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L639 (1991).
- [9] N.S. Minaev, A.V. Mudryi. *Phys. Status Solidi A*, **68**, 561 (1981).
- [10] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepihova, L. Palmeshofer, G. Hendorfer, A. Kozaneccki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. *Phys. Rev. B*, **54**, 2532 (1996).
- [11] Н.А. Соболев, Д.В. Денисов, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, Е.О. Паршин. *ФТТ*, **47**, 112 (2005).

Редактор А.Н. Смирнов

### Temperature dependences of photoluminescence intensities of centers in silicon implanted by erbium and oxygen ions

*N.A. Sobolev\**, *K.F. Shtel'makh\*<sup>+</sup>*, *A.E. Kalyadin\**,  
*E.I. Shek\**

\* Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,

195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Low temperature photoluminescence in *n*-Cz-Si crystals after subsequent implantation of erbium ions at increased temperature and oxygen ions at room temperature has been studied. So called the *X*- and *W*-centers formed by self-interstitials silicon atoms, the *H*- and *P*-centers containing oxygen atoms and Er-related center containing Er<sup>3+</sup> ions are observed in the photoluminescence spectra. The enhancing and quenching energies of PL for these centers are determined. The energies for *X*- and *P*-centers are determined firstly. For the *P*- and Er-related centers, the energy values are practically coincide with literature data. For the *W*-centers, the enhancing and quenching energies of the photoluminescence intensity depend on the conditions of their formation.