

Электрически активные центры в кремнии, имплантированном ионами кислорода

© А.С. Лошаченко^{†¶}, О.Ф. Вывенко⁺, Е.И. Шек^{*}, Н.А. Соболев^{*}

⁺ Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Методом нестационарной емкостной спектроскопии впервые исследованы электрически активные уровни в *p*-Cz-Si, имплантированном ионами кислорода и отожженном в хлорсодержащей атмосфере. Измерены температурные зависимости скорости термической эмиссии дырок с уровней в валентную зону, и исследовано влияние условий отжига на концентрацию образовавшихся уровней. Обнаруженные нами глубокие и мелкие уровни в образцах с дислокационной люминесценцией достаточно близки по своим параметрам к уровням, ранее наблюдавшимся в образцах с протяженными дефектами, полученных различными методами (деформация, образование кислородных преципитатов и прямое сращивание пластин). Некоторые отличия в этих параметрах обусловлены изменениями полей напряжений от протяженных дефектов, обусловленными конкретными технологическими условиями их формирования.

1. Введение

Одной из основных проблем, сдерживающих развитие кремниевой оптоэлектроники, является отсутствие высокоэффективных светоизлучающих структур, которые были бы совместимы с существующей технологией изготовления сверхбольших интегральных схем. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является изготовление светодиодов с так называемой дислокационной люминесценцией (ДЛ), которая была обнаружена в кремнии с высокой плотностью дислокаций [1]. В спектре фотолюминесценции таких структур при низких температурах были обнаружены четыре линии: *D1*, *D2*, *D3* и *D4*. За прошедшее время были развиты различные методы изготовления таких структур, достигнуто определенное понимание процессов формирования протяженных структурных дефектов и центров ДЛ и, главное, удалось решить проблему температурного гашения интенсивности линии *D1*, длина волны которой при комнатной температуре составляет ~ 1.6 мкм [2]. Перспективы создания высокоэффективных светодиодов, использующих в качестве рабочей длину волны линии *D1*, вызывают значительный интерес у исследователей. Тем не менее, несмотря на то, что изучение ДЛ началось в середине 80-х годов прошлого века и накоплено большое количество экспериментальных данных, ни природа центра *D1*, ни соответствующие структурные дефекты не выявлены [2].

Долгое время основным способом введения дислокаций в кремний оставалась пластическая деформация кристалла. Разработано большое количество вариаций данной техники, позволяющих создавать структуры, в которых плотность дислокаций достигает значений $\sim 10^9$ см⁻². Один из основных недостатков этих методов состоит в том, что все структуры содержат большое

количество разных протяженных дефектов. Это существенно затрудняет выявление дефектов, ответственных за ДЛ. Кроме того, наличие точечных дефектов (собственных дефектов решетки — вакансий и кремниевых межузельных атомов, а также примесных атомов) создает дополнительные трудности при анализе и интерпретации полученных данных.

В последнее время для создания структур с ДЛ наиболее интенсивно развиваются методы ионной имплантации [2] и прямого сращивания пластин [3]. В обоих случаях протяженные дефекты и светоизлучающие центры формируются в тонком слое кристалла. Толщина светоизлучающего слоя, сформированного в процессе имплантации и последующего отжига, составляет ~ 1 мкм. В сращенных пластинах светоизлучающий слой толщиной в несколько постоянных решетки формируется вблизи границы сращивания, а глубину его залегания от поверхности можно варьировать в широком диапазоне от десятков нанометров и более. Как было показано нами ранее [2,4,5], оба метода позволяют управлять спектрами протяженных структурных дефектов и люминесцентных центров, изменяя условия имплантации и сращивания пластин. В настоящей работе представлены результаты исследования электрически активных центров в структурах кремния, изготовленных с помощью имплантации ионов кислорода и последующего высокотемпературного отжига.

2. Методика эксперимента

Имплантация ионов кислорода проводилась при комнатной температуре в пластины кремния *p*-типа проводимости, выращенного методом Чохральского (*p*-Cz-Si) с удельным сопротивлением ~ 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Имплантировались ионы кислорода с энергиями/дозами $0.1/7 \cdot 10^{13} + 0.17/1 \cdot 10^{14} + 0.28/1.3 \cdot 10^{14} + 0.45/1.5 \cdot 10^{14} + 0.7/1.7 \cdot 10^{14} + 1.05/1.85 \cdot 10^{14} + 1.5/2 \cdot 10^{14}$ МэВ/см⁻².

[¶] E-mail: antosha_ipox@mail.ru

Постимплантационный отжиг проводился в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) при температурах 900–1000°C в течение 0.5–3 ч. ХСА представляла собой поток кислорода, содержащего 1.5 мол% четыреххлористого углерода. Закономерности образования центров ДЛ в этих образцах нами были изучены в [6].

Профили концентрации электрически активных уровней рассчитывались из вольт-фарадных характеристик, измеренных при частоте тестирующего сигнала 1 МГц и при обратных смещениях от 0 до 13 В. Для определения параметров электрически активных уровней в запрещенной зоне были изготовлены диоды Шоттки. Барьеры формировались на лицевой стороне пластины распылением титановой мишени на установке Gatan PECS. Омический контакт изготавливался втиранием InGa-эвтектики с тыльной стороны пластины. Параметры уровней определялись с помощью метода нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) на установке SULA Tech. Inc. при температурах 30–330 К в гелиевом криостате замкнутого типа компании Janis. Измерение спектров DLTS проводилось в широком диапазоне значений обратных смещений и величин заполняющих импульсов. Скорости термической эмиссии основных носителей с уровня в разрешенную зону измерялись в диапазоне трех порядков.

3. Результаты и обсуждение

Заметный DLTS-сигнал наблюдался только в тех случаях, когда исследуемая область попадала в пределы приповерхностного объема, подвергшегося имплантации ионами кислорода. Наблюдаемый DLTS-спектр был обусловлен перезарядкой образовавшихся при имплантации и последующем отжиге электрически активных центров. Спектры для образцов после имплантации и последующих отжигов в ХСА показаны на рис. 1. На рисунке представлены зависимости сигнала DLTS в пересчете на концентрацию центров N_t , произведенном с использованием дополнительных измерений температурных зависимостей стационарной емкости и концентрации ионизированной примеси. В спектрах образцов p -Si:O можно выделить две полосы, располагающиеся в интервалах температур $T = 40$ –80 и 150–280 К, каждая из которых состоит из нескольких DLTS-пику. Варьируя условия измерения DLTS-спектров в исследованных образцах, удалось выделить 7 электрически активных центров (P1-P7) и измерить для них зависимости скорости термической эмиссии дырок в валентную зону. На рис. 2 и 3 показаны зависимости скорости термической эмиссии дырок в валентную зону (e), нормированные на квадрат температуры, от обратной температуры. В предположении, что сечение захвата дырки не зависит от температуры, из приведенных зависимостей в координатах Аррениуса были определены энергии ионизации уровней (из наклона кривых) и сечения захвата (из пересечения с осью ординат). Сплошные — аппроксимация экспериментальных точек I .

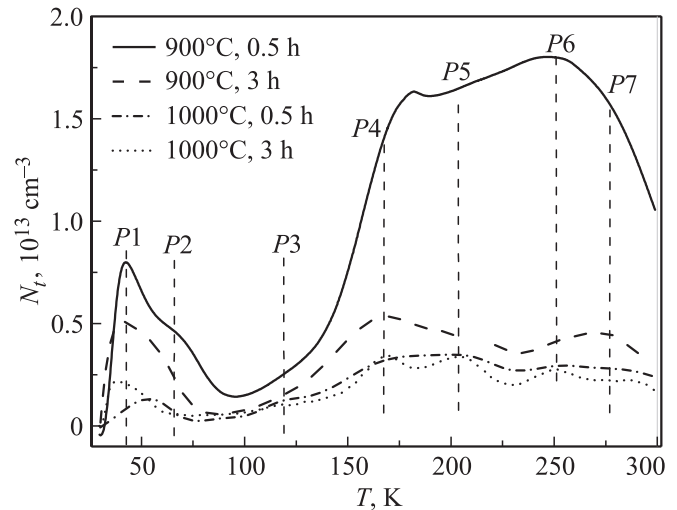


Рис. 1. DLTS-спектры образцов, имплантированных ионами кислорода и отожженных в ХСА (режимы отжига указаны). Условия измерения: постоянное обратное смещение $V_b = -4$ В, амплитуда заполняющего импульса $V_p = -0.2$ В, период следования импульсов $T_i = 50$ мс, длительность заполняющего импульса $t_p = 0.5$ мс, окно скорости эмиссии 4.3 мс. Вертикальные штриховые линии показывают положения максимумов пиков при данных условиях измерения.

Первая полоса состоит из пиков, соответствующих уровням P_1, P_2 с энергиями соответственно $\sim E_v + 0.07$ и $\sim E_v + 0.11$ эВ. Во второй полосе удалось выделить четыре пика P_4 – P_7 , соответствующих уровням $\sim E_v + 0.26$, $\sim E_v + 0.40$, $\sim E_v + 0.48$ и $\sim E_v + 0.6$ эВ. Также в спектрах присутствует слабый пик в окрестности 120 К, соответствующий уровню P_3 , энергия которого составляет $\sim E_v + 0.18$ эВ. Сечения захвата дырок на эти уровни составили: $\sigma_1 \sim 10^{-18}$, $\sigma_2 \sim 10^{-15}$, $\sigma_3 \approx 3 \cdot 10^{-15}$, $\sigma_4 \approx 5 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_5 \approx 10^{-15}$, $\sigma_6 \approx 7 \cdot 10^{-14}$, $\sigma_7 \approx 4 \cdot 10^{-16}$ см².

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, при полчасовом отжиге при 900°C в структуре присутствуют только мелкие дефекты с чечевицеобразным контрастом неизвестной природы. По мере увеличения температуры и времени отжига появляются и увеличиваются в размерах дефекты упаковки, ограниченные петлями Франка. Только при 3-часовом отжиге при 1000°C помимо уже упомянутых дефектов в структуре появляются редкие протяженные дислокационные сегменты.

Анализ DLTS-спектров после различных отжигов показал, что увеличение времени отжига приводило к снижению концентрации центров в 2–3 раза при температуре отжига 900°C и незначительно для 1000°C. Повышение температуры приводило к уменьшению концентрации почти на порядок для получасовых отжигов и в 2 раза для 3-часовых.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости скоростей эмиссии из разных статей для образцов, приготовленных с помощью пластической дефор-

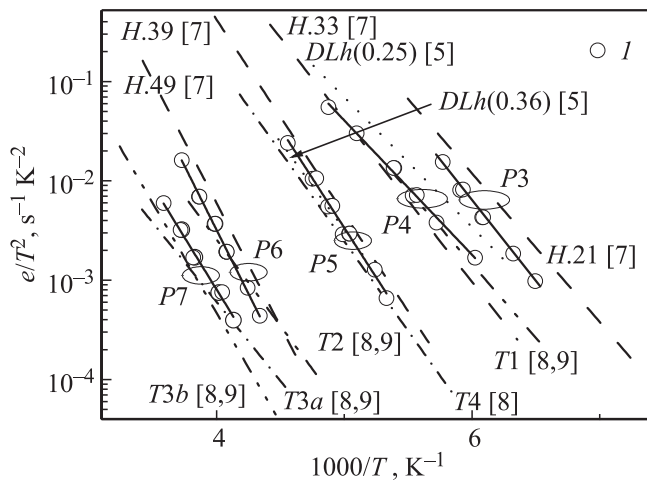


Рис. 2. Зависимости скоростей эмиссии, нормированных на T^2 , от обратной температуры для высокотемпературных пиков. *I* — наши экспериментальные данные, сплошные линии — их аппроксимации. Данные из литературы: для пластически деформированных образцов — штриховая линия [7], штрихпунктирная [9]; для образцов с кислородными преципитатами — штрихпунктирная с двумя точками [9]; для сращенных пластин — точечная линия [5].

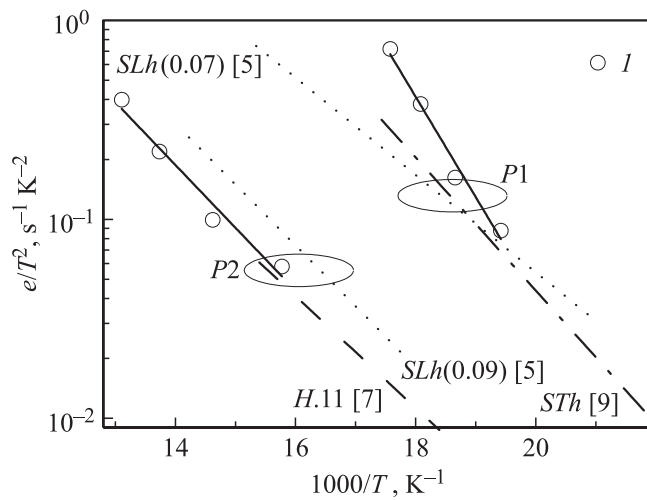


Рис. 3. Зависимости скоростей эмиссии, нормированных на T^2 , от обратной температуры для низкотемпературных пиков. Обозначения аналогичны обозначениям на рис. 2.

мации [7–9], прямого сращивания [5] и формирования кислородных преципитатов [8,9].

Температурная зависимость скорости термической эмиссии дырок с уровня *P7* близка к аналогичным зависимостям для уровней *T3a* и *T3b*, обнаруженных в работе [9]. Авторы этой работы их появление связывают с примесью железа, более точно, — с межузельным железом и комплексом железо-кислород соответственно. Наблюдаемое различие между нашими и литературными данными может быть связано с различием в условиях приготовления образцов. При имплантации и отжиге в ХСА в исследуемой области вводится большая кон-

центрация собственных точечных дефектов и примеси кислорода, что может привести к образованию новых более сложных комплексов, содержащих атомы железа и кислорода.

Зависимость Аррениуса для центра *P6* достаточно близка к соответствующим зависимостям для центров *T2* [8,9] и *H.49* [7]. Уровень *T2* авторы выявили в пластически деформированном кремнии и кремнии с кислородными преципитатами. В то же время схожий пик *H.49* наблюдался в деформированном кремнии, выращенном методом бестигельной зонной плавки (FZ-Si) с малым содержанием кислорода, который достаточно легко отжигается при последующей термообработке. Это позволило авторам [8] связать этот центр с введенными деформацией термически нестабильными точечными дефектами или кластерами точечных дефектов, образовавшимися вне дислокаций.

Центры *T4* [9] и *H.39* [7], схожие по температурной зависимости скорости термической эмиссии дырок с обнаруженным нами уровнем *P5*, наблюдались ранее в пластически деформированных образцах FZ-Si и Cz-Si. Аналогично уровню *T2* они исчезали после отжига. Это свидетельствует о схожести их природы и позволило авторам [9] связать центр *T4* с введенными деформацией термически нестабильными точечными дефектами или кластерами точечных дефектов.

Обнаруженная нами линия *P4*, характеризующаяся представленной на рис. 2 температурной зависимостью скорости термической эмиссии дырок, соответствует так называемой *F*-линии, представленной на рисунке зависимостями для центров *T1* [9] и *H.33* [7]. Эта линия наблюдалась практически во всех DLTS-исследованиях кремния *p*-типа проводимости с введенными дислокациями. Появление *F*-линии обусловлено сегрегацией примесей в полях упругих напряжений дислокаций.

Теоретически было предсказано [10], что наличие деформационного потенциала у дислокаций должно приводить к появлению одномерных энергетических зон вблизи валентной зоны и зоны проводимости на расстоянии ~ 70 мэВ. Впервые экспериментально наличие таких мелких уровней было обнаружено в [8]. В наших имплантированных образцах среди мелких уровней доминировали центры *P1*, характеризующиеся примерно такой же температурной зависимостью скорости термической эмиссии дырок (см. рис. 3). Кроме того, нами обнаружен уровень *P2*, который ранее наблюдался в [7]. Недавно в [5] в сращенных образцах выявлены уровни с близкими характеристиками: *SLh(0.07)* и *SLh(0.09)*. Авторы [5] утверждают, что именно они (или один из них [4]) ответственны за появление линии ДЛ *D1*. Однако мы не обнаружили корреляции между концентрациями этих уровней и интенсивностью линии *D1*. В [5] также были обнаружены уровни *DLh(0.25)* и *DLh(0.36)*, характеризующиеся зависимостями, аналогичными для наших линий *P4* и *P5* (см. рис. 2). Авторы полагают, что они контролируют скорость безызлучательной рекомбинации в образцах. Необходимо упомянуть о работе [11],

в которой был обнаружен эффект Пула–Френкеля для уровней $SLh(0.09)$ и $DLh(0.36)$, соответствующих нашим $P2$ и $P4$. Это открывает новые возможности для исследования природы электрически активных уровней в образцах с дислокационной люминесценцией.

Таким образом, выявлены основные электрически активные уровни в нижней половине запрещенной зоны p -Cz-Si, имплантированного ионами кислорода и отожженного в ХСА, измерены температурные зависимости скорости термической эмиссии дырок с них в валентную зону и исследована зависимость концентрации этих центров от условий отжига. Анализ литературы показал, что обнаруженные нами центры характерны для структур, содержащих дислокации и другие протяженные дефекты. Важно отметить, что как положение линии дислокационной люминесценции $D1$, так и температурные зависимости скорости термической эмиссии носителей заряда с электрически активного уровня в разрешенную зону несколько изменяются в зависимости от условий изготовления образцов, содержащих протяженные дефекты. Протяженные дефекты могут иметь достаточно сложную структуру, которая изменяется при термических обработках. Также нельзя забывать о точечных дефектах (примесных атомах и собственных решеточных дефектах кремния), которые эффективно вводятся при различных воздействиях на образец и участвуют в процессах трансформации протяженных дефектов и центров дислокационной люминесценции. С учетом вышесказанного становится удивительным не то, что наблюдается некоторый разброс в экспериментальных данных, характеризующих положение линии $D1$ и параметров электрически активных центров, а скорее обратное, что они достаточно близки для образцов, изготовленных различными методами.

Авторы благодарят В.И. Вдовина за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и А.Е. Калядина за измерение спектров фотолюминесценции.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 10-02-01010 и 12-02-00980). Экспериментальные данные, представленные в данной работе, были получены на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнология“ в Санкт-Петербургском государственном университете, Россия (<http://nano.spbu.ru>).

Список литературы

- [1] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, **23**, 651 (1976).
- [2] Н.А. Соболев. ФТП, **44** (1), 3 (2010).
- [3] Н.А. Соболев, О.В. Конончук (2006), не опубликовано.
- [4] А. Bondarenko, O. Vyvenko, I. Kolevator, I. Isakov, O. Kononchuk. Sol. St. Phenomena, **178–179**, 233 (2011).
- [5] I. Isakov, A. Bondarenko, O. Vyvenko, V. Vdovin, E. Ubyivovk, O. Kononchuk. J. Phys.: Conf. Ser., **281**, 012 010 (2011).
- [6] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек. В сб.: *Тр. XIX Междунар. совещ. „Радиационная физика твердого тела“* (Севастополь, 2009) с. 111.
- [7] C. Kisielowski, E. Weber. Phys. Rev. B, **44**, 1600 (1991).
- [8] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, S. Pizzini. Phys. Rev. Lett., **95**, 076 401 (2005).
- [9] D. Cavalcoli, A. Cavallini. Phys. Status Solidi C, **4** (8), 2871 (2007).
- [10] N. Lehto. Phys. Rev. B, **55**, 15 601 (1997).
- [11] M. Trushin, O. Vyvenko, V. Vdovin, M. Kittler. J. Phys.: Conf. Ser., **281**, 012 009 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

The electrically active centers in oxygen-implanted silicon

A.S. Loshachenko⁺, O.F. Vyvenko⁺, E.I. Shek^{*}, N.A. Sobolev^{*}

⁺ V.A. Fok Institute of Physics,
St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia
^{*} Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Electrically active centers have been firstly studied by the capacitance transient spectroscopy technique in p -Cz-Si implanted with oxygen ions and annealed in a chlorine-containing atmosphere. The temperature dependences of the thermal emission rates of holes from the levels to the valence band were measured and the influence of the annealing conditions on the level concentrations were studied. The deep and shallow levels revealed in the samples with dislocation related luminescence are characterized by similar level parameters to those observed in samples containing extended defects and performed by different techniques (deformation, formation of oxygen precipitates and direct bonding of wafers). Some distinctions in the parameters are associated with the changes of the extended defect strain fields due to specific conditions of their preparing.