# Влияние дополнительной имплантации ионов кислорода на дислокационную люминесценцию кремния, содержащего кислородные преципитаты

© Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, К.Ф. Штельмах, Е.И. Шек

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

Поступила в Редакцию 3 июня 2021 г. В окончательной редакции 8 июня 2021 г. Принята к публикации 8 июня 2021 г.

Исследована дислокационная люминесценция в не имплантированных и имплантированных ионами кислорода пластинах кремния после многостадийной термообработки, применяемой в микроэлектронике для создания внутреннего геттера, и заключительного отжига при 1000°C в хлорсодержащей атмосфере. В не имплантированном образце доминирует линия дислокационной люминесценции D1, а ее интенсивность больше чем на порядок по сравнению с другой линией дислокационной люминесценции D2. С ростом температуры интенсивность D1 линии увеличивается, а затем уменьшается. В имплантированном образце интенсивности D1 и D2 линий увеличиваются. Для обеих линий наблюдается только температурное гашение их интенсивностей. Определены энергии гашения и возгорания интенсивностей линий дислокационной фотолюминесценции. Обсуждаются возможные причины наблюдавшихся эффектов.

Ключевые слова: дислокационная люминесценция, кремний, ионная имплантация, кислородные преципитаты.

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51446.9694

#### 1. Введение

Среди большого разнообразия методов формирования светоизлучающих структур на основе кремния с дислокационной люминесценцией (ДЛ) (деформация путем четырехточечного изгиба [1,2], одноосное сжатие [3], релаксация выращенных на его поверхности эпитаксиальных слоев SiGe [4], лазерная перекристаллизация [5], жидкофазная эпитаксия [6], облучение электронами [7]) наибольший интерес представляют методы, основанные на использовании кислородных преципитатов [8-10] и ионной имплантации [11-13], поскольку они совместимы с промышленной технологией изготовления интегральных схем. При исследовании кислородных преципитатов основное внимание уделялось процессам зарождения и развития кислородных преципитатов и их трансформации в протяженные дефекты во время многостадийных отжигов в атмосфере аргона [8-10]. При этом формировались широкие асимметричные линии фотолюминесценции (ФЛ), а дальнейший анализ проводился при аппроксимации их несколькими кривыми Гаусса и анализом их ФЛ свойств [8,9]. Влияние радиационных дефектов, в частности образующихся при ионной имплантации, на процессы формирования кислородных преципитатов, их трансформации и формирования центров дислокационной ФЛ не изучалось. При исследованиях технологии, основанной на ионной имплантации, даже для кремния, выращенного методом Чохральского с большой концентрацией кислорода, образование кислородных преципитатов и их влияние на ДЛ не

изучалось [11–14]. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния дополнительной имплантации ионов кислорода перед формированием кислородных преципитатов на ФЛ свойства центров ДЛ, образующихся на последней стадии многоступенчатого отжига кремния *p*-типа проводимости.

#### 2. Методика эксперимента

Пластины кремния *р*-типа проводимости марки КДБ-12 (100), выращенного методом Чохральского (Cz-Si), использовались в качестве исходных образцов. По данным ИК-измерения, концентрация кислорода составляла 8 · 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, а концентрация углерода была ниже предела чувствительности  $(2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})$ . В часть пластин была проведена множественная имплантация ионов кислорода с несколькими энергиями 350, 225 и 150 кэВ и дозами  $1.5 \cdot 10^{15}$ ,  $0.9 \cdot 10^{15}$  и  $0.7 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> соответственно. При этом, согласно расчетам по программе TRIM, обеспечивалось однородное распределение концентрации кислорода, равное  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , на глубине от 0.3 до 0.8 мкм. Отжиг имплантированных и не имплантированных ионами кислорода образцов проводился в четыре стадии: (1) растворение ростовых преципитатов кислорода, (2) образование зародышей преципитатов кислорода с заданной плотностью, (3) трансформация преципитатов до больших размеров, (4) формирование люминесцентных центров. Температура и время процессов составляли  $1000^{\circ}$  C/15 мин + 650° C/7 ч + 800° C/4 ч + 1000° C/6 ч. Первые три отжига проводились в потоке аргона (Ar), а четвертый в хлорсодержащей атмосфере (XCA), представляющей поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%. Первые три отжига являются стандартными для технологии интегральных схем для геттерирования примесей за счет формирования кислородных преципитатов. ФЛ возбуждалась твердотельным лазером на длине волны 532 нм, мощностью 56 мВт и регистрировалась в области длин волн 1000–1650 нм при температурах 4.3-80 K с помощью автоматизированного монохроматора МДР-25 и InGaAs-фотоприемника, работающего при комнатной температуре. Разрешение установки составляло 7 нм. Образец помещался в криостат, который поддерживал температуру с точностью  $\pm 0.2$  K.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ФЛ не имплантированного образца после заключительного отжига при 1000°С в диапазоне длин волн 1220-1650 нм при температурах 4.3-78 К. В спектрах доминирует D1 линия ДЛ с длиной волны 1530 нм. В исследуемом диапазоне температур положение линии практически не изменяется. В спектре также присутствует D2 линия ДЛ с длиной волны 1420 нм, но ее интенсивность в 20 раз меньше. Во всех известных нам публикациях [1-14] независимо от способа формирования центров ДЛ образуются D1 и D2 линии с соизмеримыми интенсивностями. Наблюдающийся эффект, по-видимому, связан с проведением заключительного 1000°С отжига в ХСА. Как было показано нами ранее, во время отжига в ХСА происходит значительное пересыщение кремния собственными межузельными атомами и существенное увеличение скорости введения



**Рис. 1.** Спектры ФЛ не мплантированного образца после заключительного отжига при 1000°С, измеренные при разных температурах. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности ФЛ D1 линии для не имплантированного образца после заключительного отжига при 1000°С.

D1 центра [15,16]. В спектре также наблюдается малоинтенсивная линия 1465 нм (OP), которая появляется в диапазоне температур 30–70 К. Ранее эта линия наблюдалась в [16,17] и связывалась с образованием свободных кислородных преципитатов.

Как видно из рис. 1, интенсивность D1 линии с ростом температуры измерения до 78 К возрастает, а при дальнейшем росте температуры уменьшается. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности ФЛ D1 линии от обратной температуры. Полученная зависимость хорошо описывается формулой [18]

$$I(T) = I(0) \{ 1 + C/[1 + A \exp(-W/kT)] \}^{-1} \times [1 + B 1 \exp(-E1/kT)]^{-1}, \qquad (1)$$

где W и E1 — энергии возгорания и гашения люминесценции соответственно, С — величина, включающая отношение сечений захвата экситона на люминесцентные центры и ловушки, А и В1 — 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 D1. В результате с ростом температуры наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, которое характеризуется энергией возгорания интенсивности ФЛ W = 6.8 мэВ. При дальнейшем повышении температуры наблюдается гашение интенсивности D1 линии, которое характеризуется энергией *E*1 = 11.6 мэВ. Гашение интенсивности ФЛ обусловлено появлением каналов безызлучательной рекомбинации. Насколько нам известно, возгорание интенсивности люминесценции линии D1 наблюдалось впервые.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ имплантированного ионами кислорода образца после заключительного отжига при 1000°С в диапазоне длин волн 1220–1650 нм

**Рис. 3.** Спектры ФЛ имплантированного образца после заключительного отжига при 1000°С, измеренные при разных температурах.



**Рис. 4.** Температурные зависимости интенсивности ФЛ D1 (I) и D2 (2) линий для имплантированного образца после заключительного отжига при 1000°С.

при температурах 4.3-80 К. В спектрах доминируют D1 и D2 линии ДЛ с длинами волн 1530 и 1420 нм. Положение линий практически не изменяется в исследуемом диапазоне температур. При низких температурах наблюдаются три малоинтенсивные линии с длинами волн 1341, 1253 и 1297 нм. Первые две линии принадлежат D3 и D4 центрам ДЛ [1], природа третьей линии (Z) неизвестна. Интенсивность D1 линии в имплантированном образце почти в 2 раза выше, чем в не имплантированном, и только в 2 раза выше, чем интенсивность D2 линии. Появление достаточно интенсивной D2 линии, по-видимому, в значительной степени обусловлено имплантацией ионов кислорода. В публикациях по исследованию формирования геттерирующих центров в ростовом кремнии с большой концентрацией кислорода в процессе многостадийных отжигов установлено, что ФЛ D1/D2 центров обусловлена дислокациями, которые вводятся за счет кластеризации собственных межузельных атомов, образующихся во время роста кислородных преципитатов [8,9]. В то же время надежно продемонстрировано, что в процессе отжига дефектов в кремнии, имплантированном различными ионами, происходит кластеризация собственных межузельных атомов, их трансформация в микродефекты и протяженные дефекты, а ФЛ D1/D2 центров также обусловлена дислокациями [11,14]. В нашем случае эти два процесса не просто протекают одновременно, когда имплантированные атомы кислорода способствуют дополнительному увеличению концентрации как кислородных преципитатов, так и имплантационных дефектов, а имеет место взаимодействие различных дефектов на разных стадиях многоступенчатого отжига. Структура спектров ФЛ имплантированных образцов, прошедших многоступенчатые отжиги, определяется особенностями взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами. Как было показано в [16] для образцов *п*-типа проводимости с высокой концентрацией кислорода, имплантированных ионами кислорода и прошедших аналогичный многоступенчатый отжиг, декорирование дислокаций кислородными преципитатами приводит к снижению интенсивности D1 и D2 линий, а наиболее интенсивная D1 линия связана с чистыми от кислородных преципитатов дислокациями.

Как видно из рис. 3, интенсивности D1 и D2 линий с ростом температуры измерения до 80 К монотонно уменьшаются. На рис. 4 приведены зависимости интенсивности ФЛ D1 и D2 линий от обратной температуры. Полученные зависимости хорошо описываются формулой [19]

$$I(T) = I(0)[1 + B2\exp(-E2/kT) + B3\exp(-E3/kT]^{-1},$$
(2)

где E2 и E3 — энергии гашения люминесценции, B2 и B3 — константы связи для данного центра. Гашение интенсивности ФЛ каждой линии характеризуется двумя энергиями. Для D1 линии они равны  $E2_{D1} = 1.7$  и  $E3_{D1} = 17.0$  мэВ, а для D2 —  $E2_{D2} = 0.9$  и  $E3_{D2} = 8.85$  мэВ. Гашение интенсивности ФЛ обусловлено появлением каналов безызлучательной рекомбинации. Сравнение температурных зависимостей, приведенных на рис. 4, достаточно хорошо коррелирует с аналогичными зависимостями для D1 и D2 линий в том же диапазоне температур в образцах, полученных другими способами [20,21].

#### 4. Заключение

Таким образом, изучены особенности, возникающие в спектрах дислокационной ФЛ в не имплантированном и имплантированном ионами кислорода кремнии, выращенном методом Чохральского и прошедшем многостадийную термообработку, применяемую в микроэлектронике для создания внутреннего геттера. Использование



ХСА вместо аргона на стадии заключительного отжига не имплантированного образца при 1000°С приводит к формированию D1 и D2 линий ДЛ, однако интенсивность ФЛ D1 линии в 20 раз выше. При этом впервые наблюдалось увеличение интенсивности ФЛ D1 линии с ростом температуры измерения. Дополнительная имплантация ионов кислорода перед многостадийным отжигом приводит к увеличению интенсивностей ФЛ D1 и D2 линий. Получены аналитические зависимости интенсивностей ФЛ обеих линий от температуры. Проведенные исследования могут оказаться полезными для развития способов повышения интенсивности в первую очередь D1-линии, представляющей практический интерес для использования в светоизлучающих приборах.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- H.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, 23, 651 (1976).
- [2] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. ФТП, 55 (7), 553 (2021).
- [3] V. Kveder, V. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Zeibt, W. Schreter. Appl. Phys. Lett., 84, 2106 (2004).
- [4] S. Fukatsu, Y. Mera, M. Inoue, K. Maeda, H. Akiyama, H. Sakaki. Appl. Phys. Lett., 68, 1889 (1996).
- [5] E.O. Sveinbjornsson. J. Weber. Appl. Phys. Lett., **69**, 2686 (1996).
- [6] S. Binetti, M. Donghi, S. Pizzini, A. Castaldini, A. Cavallini, F. Fraboni, N.A. Sobolev. Sol. St. Phenomena, 57–58, 197 (1997).
- [7] N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh, A.K. Gutakovskii, V.I. Vdovin, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetel'baum, D. Li, D. Yang, L.I. Fedina. Materials Today: Proceedings, 5–6, 14772 (2016).
- [8] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini, J. Appl. Phys., 92, 2437 (2002).
- S. Pizzini, E. Leonti, S. Binetti, M. Acciarri, A. Le Donne, B. Pichaud. Sol. St. Phenomena, 95–96, 273 (2004).
- [10] K. Bothe, R.J. Falster, J.D. Murphy. Appl. Phys. Lett., 101, 032107 (2012).
- [11] Н.А. Соболев. ФТП. 44 (1), 3 (2010).
- [12] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, М.В. Коновалов, П.Н. Аруев, В.В. Забродский, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум. ФТП, 50 (2), 241 (2016).
- [13] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, Е.О. Паршин, Н.С. Мелесов, С.Г. Симакин. ФТП, 53 (2), 165 (2019).
- [14] L.I. Fedina, A.K. Gutakovskii, T.S. Shamirzaev. J. Appl. Phys., 124, 053106 (2018).
- [15] N.A. Sobolev. Intrinsic point defect engineering in silicon high-voltage power device technology [Chap. 5 in Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques, p. 131–164 (1997). Ed. by M. Levinshtein and M. Shur (Wiley-Interscience, N.Y., USA)].

- [16] В.И. Вдовин, Л.И. Федина, А.К. Гутаковский, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах, Н.А. Соболев. Кристаллография, 66 (4), 597 (2021).
- [17] S. Binetti, R. Somaschini, A. Le Donne, E. Leoni, S. Pizzini, D. Li, D. Yang, J. Phys.: Condens. Matter, 14, 13247 (2002).
- [18] G. Davies. Phys. Reports, 176, 83 (1989).
- [19] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. Phys. Rev. B, 54, 2532 (1996).
- [20] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.H. Kurster, H. Alexander. Appl. Phys. A, 36, 1 (1985).
- [21] Luelue Xiang, Dongsheng Li, Lu Jin, Shuming Wang, Deren Yang. J. Appl. Phys., 13, 033518 (2013).

Редактор Г.А. Оганесян

## Impact of additional implantation with oxygen ions on dislocated-related luminescence in silicon containing oxygen precipitates

N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, K.F. Shtel'makh, E.I. Shek

loffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Dislocation-related photoluminescence is studied in unimplanted and implanted with oxygen ions silicon wafers after multistage heat treatment, used for the formation of internal getter in microelectronics, and final annealing at 1000°C in a chlorine-containing atmosphere. In unimplanted sample, the dislocation-related luminescence line D1 dominates and its intensity is more than one order of magnitude in comparison with another dislocation-related luminescence line D2. With increasing temperature, an intensity of the D1 line increases and then decreases. In implanted sample, the intensities of the D1 and D2 lines increase. For both the lines, temperature quenching of their intensities is observed only. The energies of quenching and increase of the intensities of dislocation-related photoluminescence lines are determined. Possible reasons of observed effects are discussed.