

Эффективность возбуждения центров дислокационной люминесценции в кремнии с кислородными преципитатами

© Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, К.Ф. Штельмах, Е.И. Шек, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков

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

E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Исследовано влияние мощности накачки на интенсивность фотолюминесценции центров дислокационной люминесценции в кремнии *p*-типа проводимости, содержащем кислородные преципитаты. Кислородные преципитаты формировались в результате трехступенчатого отжига, используемого для создания геттера быстро диффундирующих примесей в технологии микроэлектроники, а центры дислокационной люминесценции D1 и D2 создавались в процессе последующего отжига при 1000°C в потоке аргона. Измерены эффективности возбуждения фотолюминесценции D1 и D2 линий при температуре жидкого гелия.

Ключевые слова: дислокационная люминесценция, кремний, кислородные преципитаты, эффективность возбуждения фотолюминесценции.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52585.9832

1. Введение

Дислокационная фотолюминесценция (ФЛ) была обнаружена в кремнии, подвергнутом четырехточечному изгибу при повышенной температуре [1]. Спектр состоял из четырех линий D1 (0.812 эВ), D2 (0.875 эВ), D3 (0.934 эВ) и D4 (1.000 эВ). Наибольший интерес вызывает D1 линия, поскольку она „выживает“ при комнатной температуре. В частности, с помощью методов одноосного сжатия [2], лазерной перекристаллизации [3], прямого сращивания пластин (так называемый bonding) [4], а также имплантации ионов редкоземельного элемента Er [5] и Si [6] были изготовлены светодиоды с электролюминесценцией при комнатной температуре на длину волны ~ 1.6 мкм (D1 линия), используемую в кремниевой оптоэлектронике [7]. Поэтому развитие других технологических методов формирования структур с дислокационной люминесценцией и исследование свойств образующихся центров являются актуальными. Большой интерес вызывает метод, основанный на использовании кислородных преципитатов, образующихся в процессе термических отжигов кремния, выращенного методом Чохральского с большой концентрацией кислорода, поскольку он совместим с промышленной технологией изготовления интегральных схем [8–10]. При последующей термообработке происходит трансформация преципитатов и образование различных дефектов, в том числе дислокаций. Взаимодействие дислокаций с точечными и другими дефектами приводит к формированию центров дислокационной люминесценции. Следует отметить, что природа D1 и D2 центров до настоящего времени не установлена. В значительной степени это связано с особенностями, которые появляются в этих линиях дислокационной люминесценции, например, в зависимости от технологии их формирования изменяются положение

максимума линии, его температурная зависимость или линия становится несимметричной. Важным параметром светоизлучающих структур является эффективность возбуждения ФЛ ($\sigma \cdot \tau$), представляющая собой произведение сечения возбуждения светоизлучающего центра (σ) и времени жизни центра в возбужденном состоянии (τ). Чем выше эффективность возбуждения, тем при меньшей мощности накачки достигается насыщение интенсивности люминесценции. Для развития технологических методов формирования структур с дислокационной люминесценцией представляет интерес измерение эффективности возбуждения ФЛ светоизлучающих структур на разных стадиях их изготовления. Эффективность возбуждения ФЛ линии D1 была измерена только для структур, полученных методами жидкофазной эпитаксии и имплантацией ионов кремния и эрбия [7] при температуре 80 К, а данные для линии D2, насколько нам известно, отсутствуют. Цель настоящей работы заключалась в определении эффективности возбуждения ФЛ для D1 и D2 линий в светоизлучающих структурах, сформированных с участием кислородных преципитатов.

2. Методика эксперимента

Исходный образец представлял собой пластину кремния, выращенного методом Чохральского в направлении (100), *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 12 Ом·см. Концентрация кислорода, по данным ИК-измерения, составляла $8 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а концентрация углерода была ниже предела чувствительности ($2 \cdot 10^{16}$ см⁻³). Множественная имплантация ионов кислорода с 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⁻² соответственно позволяла получить однородное распределение кислорода с

концентрацией $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на глубине от 0.3 до 0.8 мкм согласно расчетам по программе TRIM. Отжиги образца проводились в потоке аргона при температурах и временах $1000^\circ\text{C}/15 \text{ мин} + 650^\circ\text{C}/7 \text{ ч} + 800^\circ\text{C}/4 \text{ ч} + 1000^\circ\text{C}/6 \text{ ч}$. Первые три отжига являются стандартными в технологии интегральных схем для геттерирования примесей за счет формирования кислородных преципитатов, в процессе которых происходило растворение ростовых преципитатов кислорода, образование зародышей преципитатов кислорода с заданной плотностью и трансформация преципитатов больших размеров соответственно [8,9]. Люминесцентные центры образовывались во время последнего отжига. ФЛ возбуждалась твердотельным лазером на длине волны 532 нм и мощностью 0.45–72 мВт и регистрировалась в области длин волн 1000–1650 нм при температурах 4.2–80 К с помощью автоматизированного монохроматора МДР-23 и InGaAs-фотоприемника, работающего при комнатной температуре. Разрешение установки составляло 5 нм.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры ФЛ исследуемого образца в диапазоне длин волн 1350–1620 нм при температурах 6–80 К и мощности накачки 31 мВт приведены на рис. 1. В спектре наблюдаются три линии с длинами волн 1532, 1418 и 1465 нм. Первые две линии (соответственно D1 и D2) принадлежат центрам дислокационной люминесценции. В исследуемом диапазоне температур положение линий практически не изменяется.

Доминирующей является линия D1, интенсивность которой примерно на порядок больше, чем у D2. Третья малоинтенсивная линия (OP) наблюдается в диапазоне температур 30–70 К. Ранее эта линия была обнаружена в [10,11] и связывалась с образованием свободных кислородных преципитатов.

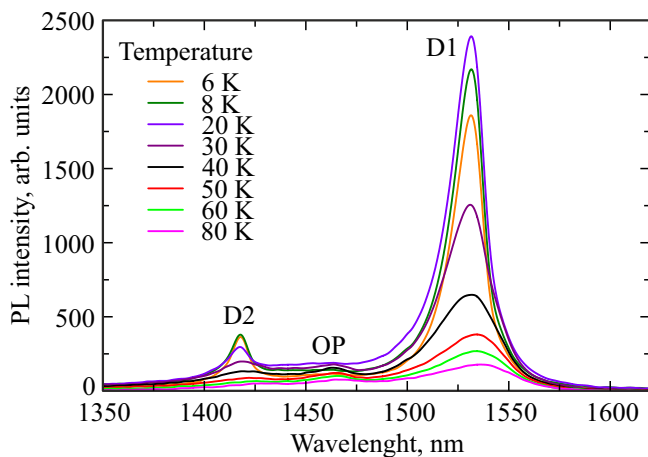


Рис. 1. Спектры ФЛ исследуемого образца, измеренные при разных температурах и мощности накачки 31 мВт. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

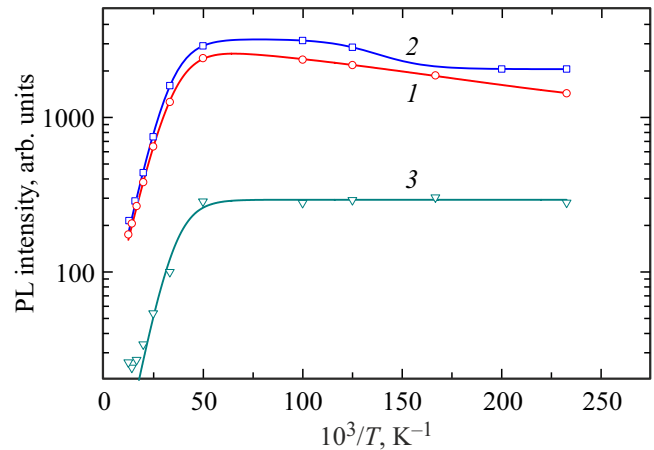


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивностей ФЛ D1 (1) и D2 (3) линий для исследуемого образца и D1 (2) линии для образца из работы [13].

Зависимость интенсивности ФЛ D1 линии от обратной температуры приведена на рис. 2 (кривая 1). Как видно из рисунка, ее интенсивность с ростом температуры измерения до 80 К возрастает, а при дальнейшем увеличении температуры уменьшается.

Эта зависимость хорошо описывается формулой [12]

$$I(T) = I(0) \left\{ 1 + C / [1 + A \cdot \exp(-W/kT)] \right\}^{-1} \times [1 + B1 \cdot \exp(-E1/kT)]^{-1}, \quad (1)$$

где W и $E1$ — энергии возгорания и гашения люминесценции соответственно, C — величина, включающая отношение сечений захвата экситона на люминесцентные центры и ловушки, A и $B1$ — 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, характеризующееся энергией возгорания интенсивности ФЛ $W = 1.2 \text{ мэВ}$. При дальнейшем повышении температуры наблюдается уменьшение интенсивности D1 линии, характеризующееся энергией гашения люминесценции $E1 = 12.0 \text{ мэВ}$. Гашение интенсивности ФЛ обусловлено появлением центров безызлучательной рекомбинации. Интересно сравнить температурные зависимости интенсивности ФЛ линии D1 исследуемого образца с данными образца, прошедшего все четыре отжига при тех же температурах, но последний 1000°C отжиг которого проводился в хлорсодержащей атмосфере (кривая 2 на рис. 2 взята из [13]). В нем также доминировала линия D1, а температурная зависимость интенсивности характеризовалась двумя участками (возгорания и гашения). Однако интенсивность линии D1 превышала

интенсивность исследуемого образца в 1.3 раза в максимуме люминесценции при 10 К. Этот эффект обусловлен тем, что во время отжига в хлорсодержащей атмосфере по сравнению с отжигом в Ar происходит значительное пересыщение кремния собственными межузельными атомами и существенное увеличение скорости введения D1 центра [11,14]. Для „хлорного“ образца энергия возгорания интенсивности люминесценции составляла 6.8 мэВ. Наблюдаемое отличие в энергиях возгорания, по-видимому, связано с разными энергетическими спектрами центров захвата экситонов в сравниваемых образцах. Гашение интенсивности люминесценции в обоих образцах характеризуется практически равными значениями энергии (11.6 мэВ для „хлорного“ образца).

Зависимость интенсивности ФЛ D2 линии от обратной температуры приведена на рис. 2 (кривая 3). В отличие от линии D1, при низких температурах не наблюдается возгорание ее интенсивности. Экспериментальная зависимость хорошо описывается формулой

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

где $E2$ — энергия гашения люминесценции, а $B2$ — константа связи для данного центра. Энергия гашения интенсивности люминесценции равна $E2 = 5.7$ мэВ. Отсутствие возгорания может быть объяснено тем, что сечение захвата экситона, освобождающегося с мелкого центра, на центр D2 много меньше, чем у D1 центра. Насколько нам известно, температурная зависимость интенсивности люминесценции линии D2 в образцах, сформированных с участием кислородных преципитатов, исследовалась впервые.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ, измеренные при 4.2 К и разных мощностях возбуждающего света. В спектрах также присутствует достаточно интенсивная краевая люминесценция (этот диапазон длин волн не показан). Положения доминирующих линий D1 и D2 не зависят от мощности накачки. Зависимости интенсивностей D1 и D2 линий от плотности потока фотонов приве-

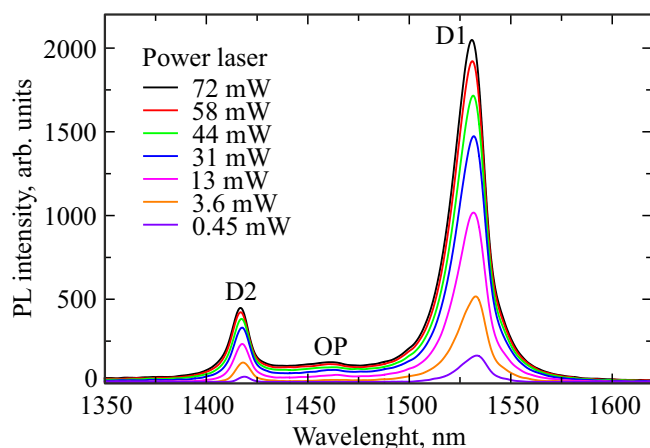


Рис. 3. Спектры ФЛ, измеренные при 4.2 К и разных мощностях накачки.

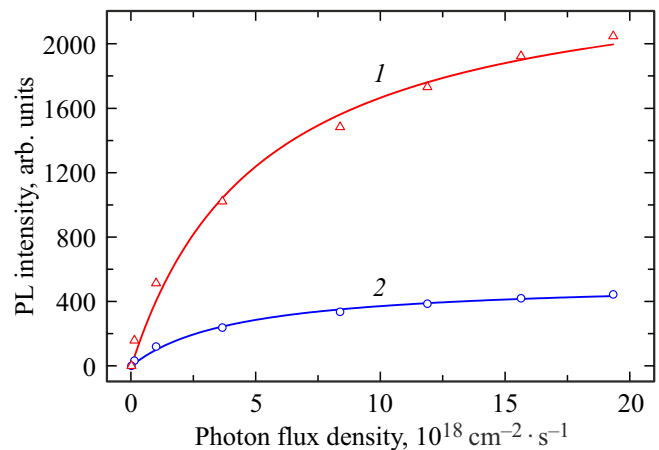


Рис. 4. Зависимости интенсивностей ФЛ D1 (1) и D2 (2) линий от плотности потока фотонов.

дены на рис. 4. Эффективность возбуждения ФЛ для этих центров описывается хорошо известной формулой [7]:

$$PL(F) = PL_{\max} \cdot [(\sigma\tau F)/(\sigma\tau F + 1)], \quad (3)$$

где PL_{\max} — максимальная интенсивность ФЛ, а F — плотность потока фотонов. Аппроксимация экспериментальных зависимостей вышеуказанной формулой дает значения при 4.2 К для D1 линии (1531 нм) $\sigma\tau = 1.9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ и для D2 (1418 нм) $\sigma\tau = 2.4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$. Отметим, что ранее в образцах, изготовленных с помощью имплантации ионов эрбия и последующего отжига, время жизни для D1 центра было почти на порядок меньше, чем для D2 центра (50 и 350 мс соответственно при температуре 1.8 К) [15]. Разумно предположить, что в исследуемом образце имеет место аналогичное соотношение. В таком случае из примерного равенства эффективностей возбуждения люминесценции для обоих центров следует, что сечение возбуждения люминесценции D2 центра много меньше, чем для D1 центра. Этот результат поддерживает предложенное нами выше объяснение отсутствия эффекта возгорания интенсивности ФЛ для D2 центра при низких температурах. Измеренное значение $\sigma\tau$ для D1 центра в исследуемом образце занимает промежуточное положение по сравнению с образцами, изготовленными с помощью методов имплантации ионов Si и Er, а также жидкофазной эпитаксии: $1.2 \cdot 10^{-18}$, $9.5 \cdot 10^{-21}$ и $3.3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$ соответственно [7].

4. Заключение

Исследована ФЛ в кремнии с высокой концентрацией кислорода, в котором в процессе отжигов формировались кислородные преципитаты и центры дислокационной люминесценции. Интенсивность ФЛ линии D1 примерно на порядок превышает интенсивность линии D2. На температурной зависимости интенсивно-

сти линии D1 наблюдаются участки увеличения (при низких температурах) и уменьшения интенсивности с энергиями 1.2 и 12.0 мэВ соответственно. У линии D2 при низких температурах интенсивность практически постоянна, а уменьшение интенсивности с ростом температуры характеризуется энергией 5.7 мэВ. Эффективности возбуждения ФЛ D1 и D2 линий при температуре жидкого гелия равны $1.9 \cdot 10^{-19}$ и $2.4 \cdot 10^{-19}$ см² · с соответственно. Температурная зависимость интенсивности ФЛ и эффективность возбуждения люминесценции для D2 линии ранее не исследовалась.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, **23**, 651 (1976).
- [2] V. Kveder, V. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Zeibt, W. Schreter. Appl. Phys. Lett., **84**, 2106 (2004).
- [3] E.O. Sveinbjornsson, J. Weber. Appl. Phys. Lett., **69**, 2686 (1996).
- [4] M. Kittler, X. Yu, T. Mchedlidze, T. Arguirov, O.F. Vyvenko, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm, M. Seibt, O. Voß, A. Wolff, W. Fritzsche. Small, **3**, 964 (2007).
- [5] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, В.Л. Суханов, Е.И. Шек. ФТП, **41**, 635 (2007).
- [6] 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).
- [7] Н.А. Соболев. ФТП, **44** (1), 3 (2010).
- [8] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini. J. Appl. Phys., **92**, 2437 (2002).
- [9] K. Bothe, R.J. Falster, J.D. Murphy. Appl. Phys. Lett., **101**, 032107 (2012).
- [10] S. Binetti, R. Somaschini, A. Le Donne, E. Leoni, S. Pizzini, D. Li, D. Yang. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 13247 (2002).
- [11] 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).
- [12] G. Davies. Phys. Reports, **176**, 83 (1989).
- [13] Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, К.Ф. Штельмах, Е.И. Шек. ФТП, **55** (10), 928 (2021).
- [14] N.A. Sobolev. *Intrinsic point defect engineering in silicon high-voltage power device technology*. Chap. 5 in *Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques*, ed. by M. Levinshtein, M. Shur (Wiley-Interscience, N. Y., USA, 1997) p. 131.
- [15] N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. Appl. Phys. Lett., **72**, 3326 (1998).

Редактор Г.А. Оганесян

The Excitation Efficiency for Dislocation-Related Luminescence Centers in Silicon with Oxygen Precipitates

N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, K.F. Shtel'makh, E.I. Shek, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Effect of the pump power on the photoluminescence intensity for dislocation-related luminescence centers is studied in *p*-type silicon containing oxygen precipitates. Oxygen precipitates are induced as a result of three-stage annealing used for formation of a getter for fast diffusing impurities in microelectronics technology while D1 and D2 dislocation-related luminescence centers were produced during subsequent annealing in a flow of argon at 1000°C. The photoluminescence excitation efficiencies for the D1 and D2 lines were measured at a temperature of liquid helium.