

Инфракрасная люминесценция в термообработанном кремнии

© В.В. Болотов, В.Е. Кан[†]

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
644017 Омск, Россия

(Получена 27 марта 2008 г. Принята к печати 27 марта 2008 г.)

При возбуждении излучением лазерного диода Nd-YAG в образцах кремния как *n*-, так и *p*-типа проводимости с различным содержанием межзельного кислорода исследована околокраевая инфракрасная фотолуминесценция с максимумом полосы при $E = 1.084$ эВ. Проведенные термические обработки показали практически полное исчезновение люминесценции при прогревах при $T = 1050^\circ\text{C}$ и ее частичное двухстадийное восстановление при последующих прогревах в диапазоне температур $550\text{--}800^\circ\text{C}$. Температурные интервалы гашения и возникновения фотолуминесценции ($500\text{--}600$ и $700\text{--}800^\circ\text{C}$) коррелируют с температурными интервалами растворения мелких кислородных преципитатов (1000°C) и возникновения кислородсодержащих термодиффектов, так называемых термодоноров I и II рода. На основе полученных данных сделан вывод, что электронные состояния, обусловленные термодонорами, являются ловушками для неравновесных носителей, опустошение которых вносит вклад в околокраевое излучение.

PACS: 61.72.Cc, 81.40.Ef, 81.40.Tv, 78.55.Ap

Термические обработки, сопровождающие выращивание кристаллов и пленок кремния, приводят к формированию электрически активных термических дефектов, кислородных преципитатов [1–6] и дислокаций [7–9]. Для исследования термических дефектов широко используются электронно-микроскопические, оптические (поглощение, фотолуминесценция в инфракрасной области излучения), электрофизические (емкостная спектроскопия глубоких уровней ЕСГУ, эффект Холла) и другие методы [1–6, 10, 11]. Так, в работах [6–9] представлены подробные исследования методами ЕСГУ, инфракрасного (ИК) поглощения и низкотемпературной (12 К) фотолуминесценции (ФЛ) кристаллов кремния после длительных термообработок, приводящих к формированию дислокаций (полосы ФЛ при 0.807 и 0.87 эВ) и кислородных преципитатов различного размера (полосы ФЛ в диапазоне 0.802–0.929 эВ).

В данной работе проведено исследование влияния термических дефектов и дополнительных термообработок кристаллов кремния на околокраевую фотолуминесценцию [12, 13]. Инфракрасная ФЛ возбуждалась излучением импульсного лазерного диода Nd-YAG с длиной волны излучения $\lambda_{\text{max}} = 1.06$ мкм при средней мощности 10–1500 мВт. Спектры ФЛ регистрировались на фурье-спектрометре RFS-100S фирмы Bruker в температурном интервале 77–300 К. Исследовались кристаллы кремния *n*- и *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 7.5, 0.01, 0.005 и 0.001 Ом·см и с различным содержанием кислорода ($2 \cdot 10^{17}$ – $7 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Термообработки осуществлялись в атмосфере сухого азота в температурном интервале $500\text{--}1100^\circ\text{C}$. Кристаллы кремния проходили стадии шлифовки, полировки и травления в полирующем травителе CP-4A. Для предотвращения загрязнения примесями при термообработках кристал-

лы кремния покрывались защитным окислом, который затем удалялся перед измерениями ФЛ.

На всех исходных кристаллах кремния независимо от типа проводимости, содержания кислорода, методов получения (метод Чохральского, бестигельная зонная плавка, моносилановый) наблюдается широкая полоса околокраевой ФЛ с максимумом при $E = 1.084$ эВ разной интенсивности (рис. 1). Интенсивность ФЛ определялась как площадь под полосой ФЛ при 1.084 эВ либо величиной в максимуме полосы излучения. Увеличение степени легирования кристаллов кремния приводит к уширению полосы ФЛ при 1.084 эВ и размытию в сторону меньших значений энергий (рис. 2, кривые 1 и 2), что может быть вызвано эффективным уменьшением ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации легирующей примеси.

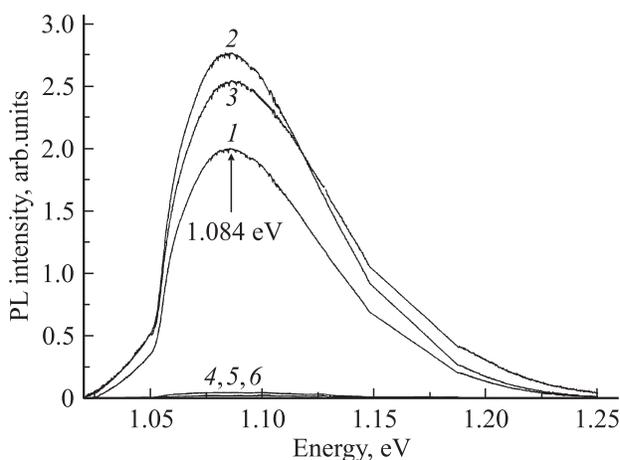


Рис. 1. Типичные спектры фотолуминесценции для различных образцов кремния ($T_{\text{эксп}} = 300$ К): 1, 4 — КДБ 7.5; 2, 5 — КЭФ 7.5; 3, 6 — БКДБ 7.5. Спектры 4–6 измерены после отжига при 1050°C .

[†] E-mail: kan@obisp.oscsbras.ru

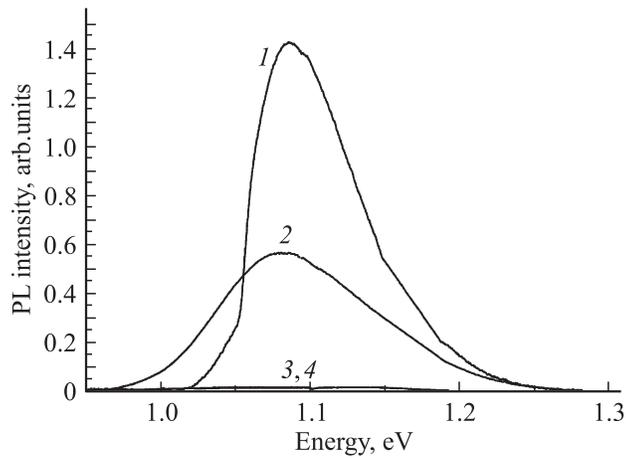


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции от степени легирования кристаллов. 1 — КДБ 7.5, 2 — КДБ 0.01, 3 — КДБ 0.005, 4 — КДБ 0.001.

Исходя из представления о том, что интенсивность ФЛ может определяться некоторыми объемными дефектами, действующими как центры безызлучательной рекомбинации или ловушки для неравновесных носителей, возникновение которых связано с термическими воздействиями, были проведены термические обработки в сухом азоте при температурах 300–1100°C (рис. 3, 4). Было обнаружено, что интенсивность ФЛ нарастает в температурном интервале 400–550°C, затем спадает и вновь несколько увеличивается при температуре 700°C, после чего становится незначительной при температуре прогрева 1050°C (рис. 3, *a*). Образцы после отжига при 1050°C вновь подвергались термической обработке при 300–1000°C с целью выяснения возможного участия термических дефектов в качестве ловушек в процессе излучательной рекомбинации (рис. 3, *a*). Установлено, что происходит рост интенсивности ФЛ при 1.084 эВ в температурных интервалах 400–550 и 700–800°C, хотя и в меньшей интенсивности, чем в исходных кристаллах (до обработок, рис. 3, *a*).

Проведенные исследования распределения интенсивности ФЛ по глубине кристалла после термообработки (ТО) при $T = 1050^\circ\text{C}$ показали (рис. 5, кривые 3, 4), что уменьшение интенсивности ФЛ происходит по всему объему кристалла и может быть обусловлено как растворением мелких кислородных образований (аналогичных кислородным термодонорам) [14], так и образованием при термообработке безызлучательных центров рекомбинации, однородно распределенных по объему кристаллов. Аналогичные исследования при стадиях роста ФЛ (450–500 и 700–800°C) также показали объемный характер распределения ловушечных состояний, участвующих в актах излучательной рекомбинации.

На основании проведенных исследований можно предположить, что как в процессе выращивания кристаллов различными методами, так и при сопутствующих термических обработках происходит образование термических

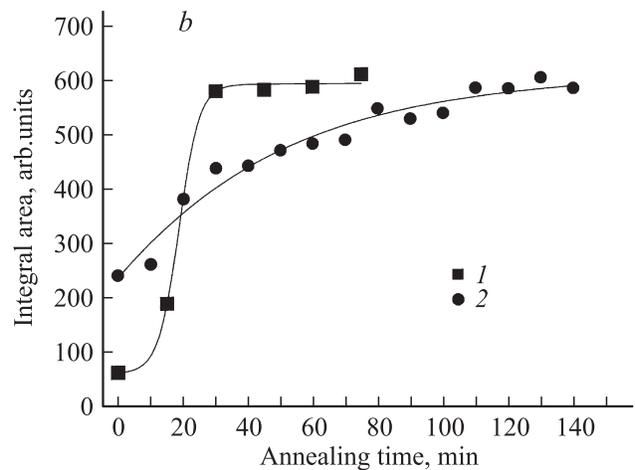
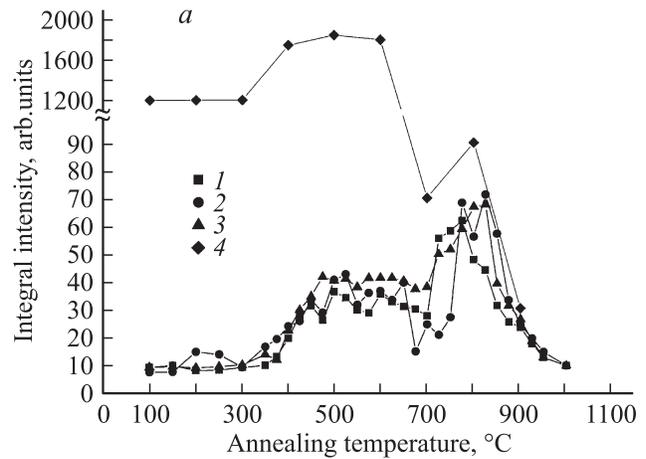


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции от типа термообработок. Образец КДБ 7.5. *a* — изохронный отжиг, предварительная термообработка при 1050°C в течение t , ч: 1 — 1, 2 — 1.5, 3 — 2, 4 — исходный материал. *b* — изотермический отжиг: 1 — исходный материал, 2 — предварительная термообработка при 1050°C в течение 1.5 ч (увеличено в 40 раз для наглядности).

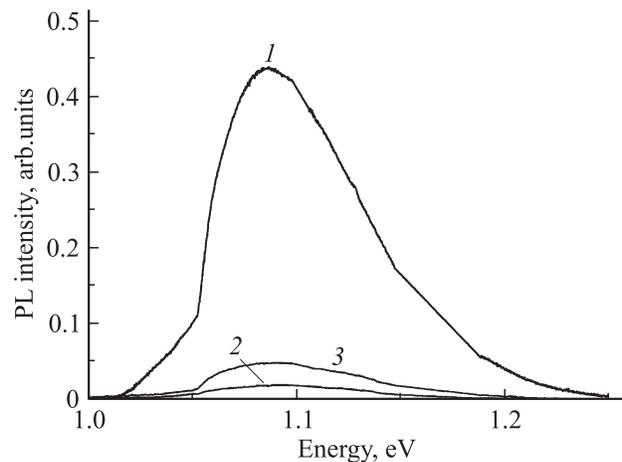


Рис. 4. Зависимости спектров фотолюминесценции от типа термообработок. 1 — исходный КДБ 7.5, 2 — термообработка при 1050°C, 3 — термообработки при 1050°C + 550°C.

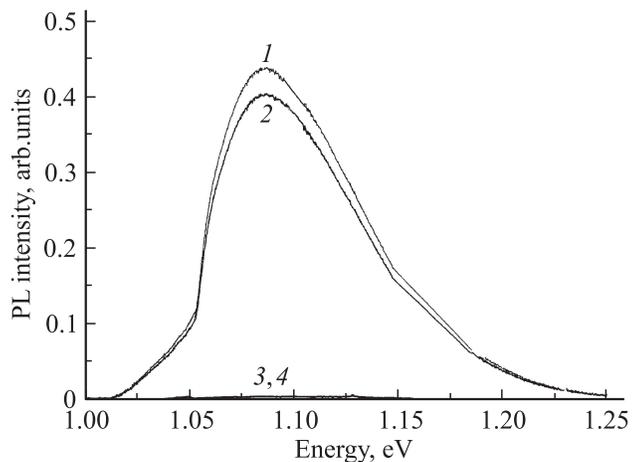


Рис. 5. Распределение интенсивности фотолуминесценции по глубине пластины кремния. 1 — исходная поверхность КДБ 7.5; 2 — КДБ 7.5, стравлено 70 мкм; 3 — исходная поверхность КДБ 7.5, термообработка при 1050°C; 4 — КДБ 7.5, термообработка при 1050°C, стравлено 70 мкм.

дефектов, приводящих к формированию ловушек для неравновесных носителей заряда, в частности электронов, опустошение которых приводит к актам излучательной рекомбинации, дающих вклад в околокраевую ФЛ при 1.084 эВ. Данные дефекты образуются в момент остывания слитков кремния после выращивания при температуре около 550°C и распадаются при температурах выше 800°C. Восстановление концентрации термодиффектов при повторной ТО при 450–800°C после высокотемпературной ТО при 1050–1100°C происходит на двух стадиях — 400–500 и 700–800°C, однако носит неполный характер в связи с образованием конкурирующего канала безызлучательной рекомбинации, обусловленной термическими дефектами после высокотемпературного прогрева. Совпадение температурного интервала восстановления и отжига дефектов с температурным интервалом формирования и распада кислородсодержащих дефектов — термодоноров I и II рода [1–6,10,11] — позволяет предположить, что ловушечные состояния создаются кислородсодержащими дефектами, в частности термодонорами I и II рода, электронные состояния которых расположены в интервале 0.09–0.15 эВ ниже зоны проводимости [10]. В рамках данной интерпретации наблюдаемая ФЛ является чувствительным методом для характеристики выращиваемых кристаллов кремния на наличие термических кислородсодержащих дефектов. Насыщение интенсивности ФЛ при прогревах при 550°C за время 30 мин (рис. 3, б) в условиях отсутствия заметного уменьшения концентрации примеси кислорода свидетельствует об относительно незначительной концентрации данных термических дефектов и о перестройке их в более сложные кислородсодержащие дефектные комплексы при увеличении длительности прогревов.

Список литературы

- [1] W. Kaiser. Phys. Rev., **105**, 1751 (1957).
- [2] C.S. Fuller, J.A. Ditzenberger, N.B. Hannay, E. Buehler. Phys. Rev. A, **96**, 833 (1955).
- [3] J.R. Patel. In: *Semiconductor Silicon 1981*, ed. by H.R. Huff, R.J. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Pennington, 1981) p. 189.
- [4] J.R. Patel, K.A. Jackson, H. Reiss. J. Appl. Phys., **48**, 5279 (1977).
- [5] Y. Tokuda, N. Kobayashi. J. Appl. Phys., **66**, 3651 (1989).
- [6] Y. Kamiura, F. Hashimoto, M. Yoneta. J. Appl. Phys., **66**, 3926 (1989).
- [7] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, A. Cavallini. J. Appl. Phys., **92**, 2437 (2002).
- [8] A. Castaldini, D. Cavalcoli, A. Cavallini, S. Pzzini. Phys. Status Solidi A, **202**, 889 (2005).
- [9] E. Leoni, S. Binetti, B. Pichaud, S. Pizzini. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **27**, 123 (2004).
- [10] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990) с. 28.
- [11] V. Cazcarra, P. Zunino. J. Appl. Phys., **51**, 4206 (1980).
- [12] И.П. Варшни. В сб.: *Излучательная рекомбинация в полупроводниках*, под ред. Я.Е. Покровского (М., Наука, 1972) с. 9.
- [13] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, В.Л. Суханов, Е.И. Шек. ФТП, **41**, 635 (2007).
- [14] P.E. Wei, K.F. Kelton, R. Falster. J. Appl. Phys., **88**, 5062 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Infrared luminescence in the thermal-annealed silicon

V.V. Bolotov, V.E. Kang

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics (Omsk branch),
Siberian Division of Russian Academy of Sciences,
644017 Omsk, Russia

Abstract The near-edge infrared luminescence with maximum at 1.084 eV has been investigated in the samples of *n*- and *p*-type crystal silicon with different interstitial oxygen content. The decay of the luminescence after annealing at 1050°C and its partial two-step regeneration after subsequent annealing at 500–800°C have been observed. The temperature ranges of luminescence decay and regeneration (500–600 and 700–800°C) correlate with the temperature ranges of oxygen thermal donors creation. It is concluded that electronic states caused by thermal donors act as traps for nonequilibrium carriers and influence on the near-edge luminescence.