

Фотолюминесценция в кремнии, имплантированном ионами кремния с аморфизующими дозами

© Н.А. Соболев[†], А.Е. Калядин, Р.Н. Кютт, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков,
Е.И. Шек, В.В. Афросимов, Д.И. Тетельбаум*

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

* Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 2 марта 2011 г. Принята к печати 9 марта 2011 г.)

Исследованы люминесцентные и структурные свойства в *n*-FZ-Si и *n*-Cz-Si, имплантированном ионами Si с аморфизующими дозами и отожженном при 1100°C в хлорсодержащей атмосфере. Анализ спектров обратного резерфордовского рассеяния протонов в имплантированных образцах выявил формирование аморфного слоя, положение и толщина которого зависят от дозы имплантации. Методом рентгеновской дифракции обнаружено образование дефектов межузельного типа в образцах после отжига. В спектрах фотолюминесценции при 78 К при низких уровнях возбуждения доминировала линия дислокационной люминесценции D1, которая наблюдалась и при 300 К. Положение максимума этой линии, ее полуширина и интенсивность зависели от типа Si и дозы имплантации. С увеличением мощности возбуждения люминесценции в спектре появляется непрерывная полоса. Предложена модель, объясняющая установленные закономерности в поведении спектров фотолюминесценции в зависимости от экспериментальных условий.

1. Введение

Кремниевые светоизлучающие структуры с дислокационной люминесценцией (ДЛ) являются одним из перспективных источников света для оптической связи в сверхбольших интегральных схемах для кремниевой оптоэлектроники [1–3]. Одним из наиболее активно исследуемых технологических методов получения структур с ДЛ является метод, основанный на деформации кремниевых пластин с помощью одноосного сжатия [1,4]. Именно с его помощью были изготовлены светодиоды с ДЛ с рекордной внешней квантовой эффективностью $\sim 0.1\%$ при комнатной температуре [1]. К сожалению, этот метод невозможно использовать для практического применения. В последнее время развиваются и другие технологические методы для создания структур с ДЛ в частности, ионная имплантация. Наиболее подробные исследования этого метода были проведены для редкоземельных ионов Er [3]. Недавно было обнаружено, что имплантация ионов Si и последующий высокотемпературный отжиг также приводят к появлению ДЛ в Si [5–7]. Условия изготовления структур с ДЛ в этих работах практически не изменялись и заметно отличались друг от друга. При этом оказалось, что необходимые для появления ДЛ режимы имплантации и отжига в случае ионов Si существенно отличаются от ранее установленных условий для ионов других элементов [3]. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния способа выращивания пластин Si и дозы имплантации ионов Si на люминесцентные и структурные свойства структур с ДЛ.

2. Экспериментальные условия

Ионы Si с энергией 100 кэВ (проецированная длина пробега равна $R_p = 137$ нм) имплантировались в пластины кремния *n*-типа проводимости, выращенного методами бестигельной зонной плавки (FZ-Si) и Чохральского (Cz-Si) с удельным сопротивлением 500 и 15 Ом·см соответственно. Сначала в две пластины Cz-Si проводилась имплантация с дозой $2 \cdot 10^{15}$ см⁻². Вторая имплантация с дозой $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² осуществлялась в одну из облученных пластин Cz-Si и FZ-Si-подложку. Температура имплантации не превышала 60°C. Постимплантационный отжиг проводился в хлорсодержащей атмосфере (представляющей собой поток кислорода, насыщенный 0.5 мол.% четыреххлористого углерода) при 1100°C в течение 1 ч. Структурные свойства образцов исследовались с помощью обратного резерфордовского рассеяния протонов с энергией 230 кэВ (полупроводниковый детектор с энергетическим разрешением ~ 3.5 кэВ регистрировал протоны, рассеянные на угол 170°) и рентгеновской дифракции. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением твердотельного лазера на длине волны 532 нм с мощностью до 100 мВт (диаметр луча ~ 2 мм) и измерялась при 78 и 300 К с помощью автоматизированного монохроматора МДР-25, InGaAs-фотоприемника и селективного вольтметра. Спектры были скорректированы с учетом спектральной характеристики фотоприемника и всего оптического тракта.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры обратного резерфордовского рассеяния протонов в Cz-Si-образце после имплантации с до-

[†] E-mail: nick@sobolev.ioffe.rssi.ru

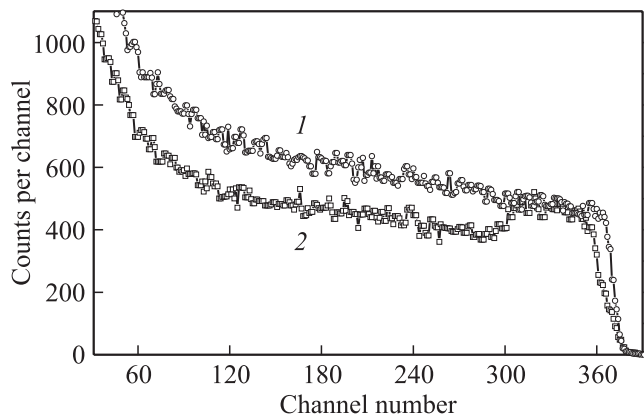


Рис. 1. Спектры обратного резерфордского рассеяния, измеренные в случайном режиме (1) и режиме каналирования (2) в Cz-Si-образце после имплантации ионов Si с дозой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

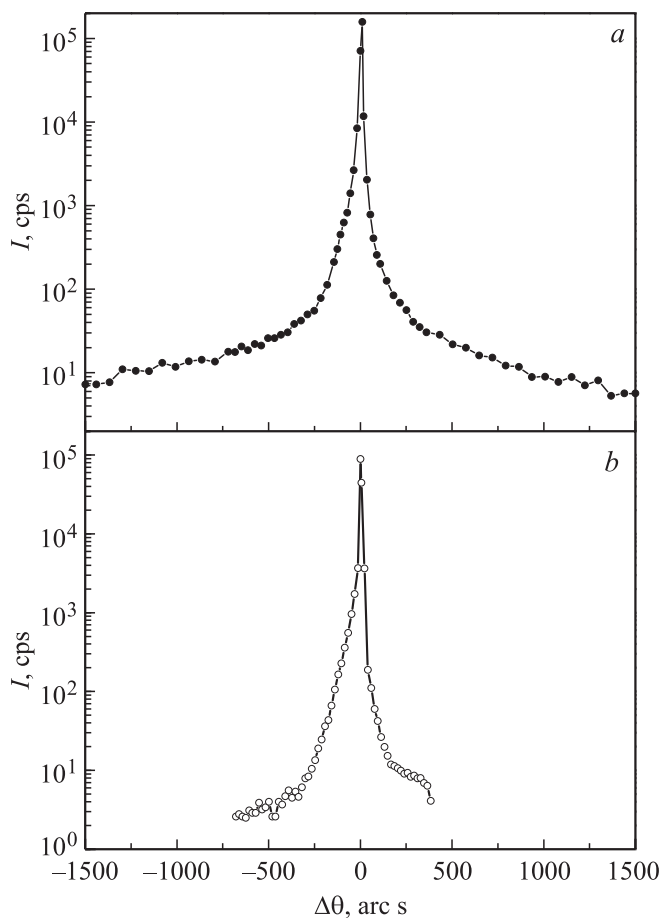


Рис. 2. Кривые отражения (004), измеренные в режимах с широко открытым окном детектора (a) и $\theta-2\theta$ -сканирования с узкой щелью перед детектором (b) в Cz-Si-образце после имплантации ионов Si с дозой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отжига.

зой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, измеренные в случайном режиме и режиме каналирования, приведены на рис. 1 (кривые 1 и 2 соответственно). Анализ спектров показывает, что

образовался скрытый аморфный слой на глубине от 31 до 197 нм. Аналогичные измерения в образцах Cz-Si и FZ-Si, имплантированных с большими дозами, выявили формирование аморфного слоя, начинающегося от поверхности и простирающегося до глубины $\sim 2R_p$.

После отжига образцов измерялись кривые симметричного брэгговского отражения (004) на двухкристальном рентгеновском дифрактометре в режиме с широко открытым окном детектора (двухкристальные интегральные кривые отражения) и в режиме $\theta-2\theta$ -сканирования с узкой щелью перед детектором. На рис. 2 представлены соответствующие кривые для Cz-Si-образца, имплантированного с наименьшей дозой. На интегральной кривой наблюдаются протяженные крылья интенсивности, которых нет на кривой $\theta-2\theta$ -сканирования. В первом случае мы фиксируем всю рассеянную интенсивность, во втором — в основном ее когерентную часть. Разница между этими кривыми представляет собой диффузное рассеяние от структурных дефектов в имплантированном слое. Стандартная обработка данных диффузного рассеяния, заключающаяся в построении этой зависимости в двойном логарифмическом масштабе, показала, что наклон линейной аппроксимации экспериментальной зависимости находится между значениями -1 и -2 , характерными для кластеров точечных дефектов и протяженных дефектов в тонком кристалле соответственно. Таким образом, мы имеем диффузное рассеяние от имплантированного слоя, которое обусловлено структурными дефектами. Однако анализ диффузного рассеяния не позволил определить тип и структуру дефектов. С другой стороны, на кривой когерентного рассеяния наблюдается „наплыв“ интенсивности со стороны меньших углов, который можно интерпретировать как отражение от слоя с положительной деформацией, возникающей от дефектов межзельного типа, накладывающегося на отражение от матрицы. Оценка деформации дает среднюю эффективную величину по толщине слоя $\epsilon = (4 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$. Дифракционные кривые от разных образцов практически не отличаются друг от друга как по значениям остаточной деформации, так и по интенсивности и распределению диффузного рассеяния.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ образцов, изготовленных на основе Cz- и FZ-Si с разными дозами имплантации и отожженных при 1100°C в течение 1 ч. Спектры измерены при 78 К с разными интенсивностями возбуждения люминесценции. В спектрах ФЛ образца Cz-Si, имплантированного с наименьшей дозой имплантации, доминирует линия с длиной волны 1.524 мкм (рис. 3, a). С увеличением мощности возбуждения положение максимума линии и ее полуширина ($\sim 45 \text{ нм}$) практически не изменяются, а ее интенсивность нарастает сублинейно. Положение доминирующей линии соответствует диапазону длин волн, в которых ранее наблюдалась линия дислокационной люминесценции D1 [1–4]. Кроме того, по мере роста мощности возбуждения ФЛ появляется практически непрерывная полоса при длинах

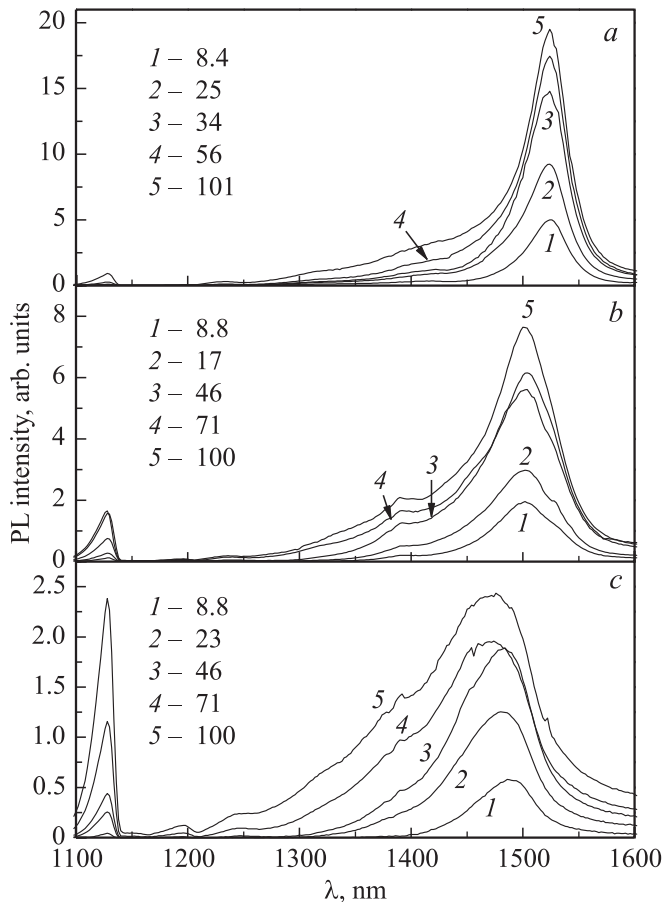


Рис. 3. Спектры ФЛ при 78 К в отожженных образцах, имплантированных с разными дозами, см⁻²: Cz-Si $2 \cdot 10^{15}$ (a), Cz-Si $2 \cdot 10^{15} + 1 \cdot 10^{17}$ (b) и FZ-Si $1 \cdot 10^{17}$ (c). Цифрами показана мощность возбуждения люминесценции, мВт.

волн > 1.2 мкм, интенсивность которой нарастает с длиной волны. На ее фоне также наблюдаются отдельные максимумы при длинах волн ~ 1.42 , 1.32 и 1.23 мкм, положение которых соответствует линиям дислокационной люминесценции $D2$, $D3$ и $D4$ соответственно [1,4,8]. Все вышесказанное, а также выявленное методом рентгеновской дифракции образование в образце структурных дефектов межузельного типа свидетельствует, что доминирующая в спектрах ФЛ линия является $D1$ линией ДЛ.

Отжиг Cz-Si-образца, облученного с более высокой дозой имплантации, сопровождается появлением ряда особенностей в спектрах ФЛ (рис. 3, b). Как и в предыдущем образце, в спектре доминирует одна линия, положение максимума которой не изменяется с ростом мощности возбуждения, а интенсивность нарастает сублинейно. Однако по сравнению с предыдущим образцом положение ее максимума смещено в более коротковолновую сторону (1.502 мкм), хотя и находится в ранее наблюдаемом диапазоне длин волн, что также позволяет считать ее $D1$ линией ДЛ. По сравнению с предыдущим образцом интенсивность линии уменьшается почти в 3 раза. Появление непрерывной

полосы в спектре более ярко выражено. При увеличении мощности возбуждения выше 17 мВт наблюдается рост полуширины доминирующей линии от 60 до 80 нм. При этом длина волны, соответствующая значениям интенсивности линии на полувысоте со стороны больших длин волн, практически не изменяется, тогда как соответствующие значения длин волн со стороны более коротких длин волн уменьшаются, что может быть обусловлено вкладом в наблюдаемое уширение линии $D1$ от непрерывной полосы. Как и в случае образца Cz-Si с меньшей дозой имплантации, в спектре ФЛ на фоне непрерывной полосы видны линии $D2$, $D3$ и $D4$, причем положение линии $D1$ смещено в сторону меньших длин волн, как и $D1$ линии.

Еще более заметные изменения в спектрах ФЛ наблюдаются после отжига в образце FZ-Si, имплантированного с высокой дозой (рис. 3, c). При наименьшей измеренной мощности возбуждения (кривая 1) в спектре доминирует одна линия, у которой положение максимума (~ 1.49 мкм) и значение полуширины (~ 60 нм) близки к соответствующим значениям в предыдущем образце, что позволяет считать ее $D1$ линией ДЛ. При увеличении мощности возбуждения люминесценции наблюдаются существенное уширение линии (при максимальной мощности возбуждения ее полуширина достигает 140 нм) и коротковолновое смещение ее максимума (~ 1.47 мкм). При этом, как и в двух предыдущих образцах, положение длинноволнового края спектров не изменяется. Обнаруженную трансформацию $D1$ линии ДЛ и непрерывной полосы, относительный вклад которых в суммарный спектр соизмерим. Интенсивность линии люминесценции в FZ-Si-образце по сравнению с образцом Cz-Si с той же дозой имплантации при одинаковых уровнях возбуждения люминесценции в 3–4 раза ниже, что может быть обусловлено меньшей концентрацией образующихся $D1$ центров ДЛ. Необходимо отметить, что в спектре FZ-Si:Si-образца на фоне непрерывной линии наблюдаются $D3$ и $D4$ линии, положение которых практически не изменилось по сравнению с Cz-Si:Si-образцами.

В спектрах ФЛ при 78 К всех образцов также присутствует линия свободного экситона с максимумом при 1.13 мкм. Наибольшая интенсивность этой линии наблюдается в FZ-Si, что, по-видимому, свидетельствует о меньшей концентрации центров безызлучательной рекомбинации в таком кремнии по сравнению с Cz-Si, содержащем большую концентрацию примесных атомов.

В спектрах ФЛ всех исследованных образцов при 300 К (рис. 4) наряду с доминирующей линией краевой люминесценции регистрируется линия в области ~ 1.6 мкм, характерной для $D1$ линии [1,3]. Положение максимума этой линии смещается в коротковолновую сторону от 1.600 до 1.584 мкм в соответствии с наблюдавшейся тенденцией смещения $D1$ линии при 78 К в исследованных образцах (рис. 3),

что является дополнительным свидетельством в пользу предложенного объяснения ее природы.

Обнаруженные в настоящей работе закономерности в спектрах ФЛ образцов, имплантированных ионами кремния с аморфизирующими дозами и отожженных при высокой температуре в хлорсодержащей атмосфере, в той или иной степени ранее наблюдались в образцах, полученных с помощью различных технологических методов. Так, было установлено, что положение $D1$ линии и ее полуширина сильно зависят от технологических методов и условий изготовления образцов, определяющих морфологию дефектной структуры и примесное окружение дислокаций [1,2,4,9]. Насколько нам известно, впервые экспериментально изменения положения линии $D1$ и ее полуширины были обнаружены после отжига в окисляющей атмосфере образцов с ДЛ, изготовленных путем деформации методом изгиба, в [9]. По-видимому, наибольшее смещение $D1$ линии в коротковолновую сторону (~ 1.49 мкм) было обнаружено в структурах, изготовленных методом прямого сращивания кремниевых пластин (так называемые *direct silicon bond wafers*), в [2]. Спектры электролюминесценции со значениями положения максимума и полуширины, близкими к приведенным на рис. 3, с, наблюдались нами при формировании светодиодов с ДЛ с помощью имплантации ионов Eg , O , B и P и последующего отжига в потоке кислорода в [3]. Появление наряду с $D1$ – $D4$ линиями ДЛ непрерывной полосы люминесценции при длине волны больше 1.2 мкм ранее было выявлено в образцах с ДЛ, которая возникала при отжиге Cz - Si -образцов в процессе формирования кислородных преципитатов [10] и деформации методом четырехточечного изгиба светодиодов, изготовленных с помощью имплантации ионов B и P [8].

Были предложены различные модели возможных источников линий $D1$ и $D2$, включая различные нарушения на линиях дислокаций (перегибы, ступеньки и точки пересечения), дислокационный потенциал и примесно-дислокационные комплексы [3,4]. Однако ни одна из предложенных моделей не позволяла полностью описать наблюдавшиеся экспериментальные особенности поведения этих линий. Нам представляется, что объяснение обнаруженных в данной работе закономерностей в спектрах ФЛ может быть получено в рамках модели, основанной на том, что линии $D1$ и $D2$ возникают благодаря точечным дефектам, находящимся в полях напряжений дислокаций [11]. Основываясь на этой идее и исходя из первых принципов, авторы [12] показали, что простейшие реконструированные термостабильные дефекты в кремнии, состоящие из 3 или 4 межузельных атомов кремния (так называемые *tri-interstitial* I_3 и *tetra-interstitial* I_4 structures), находясь в окрестности 90- и 30-градусных частичных дислокаций, образуют в верхней и нижней половинах запрещенной зоны кремния электрически активные уровни, переходы между которыми могут приводить к появлению люминесцентных линий, в том числе с длинами волн, соответ-

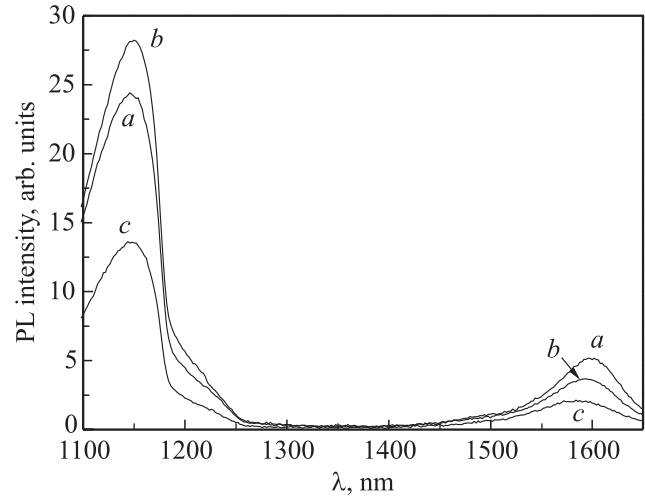


Рис. 4. Спектры ФЛ при 300 К в отожженных образцах, имплантированных с разными дозами, cm^{-2} : Cz - Si $2 \cdot 10^{15}$ (a), Cz - Si $2 \cdot 10^{15} + 1 \cdot 10^{17}$ (b) и FZ - Si $1 \cdot 10^{17}$ (c). Мощность возбуждения люминесценции равна 100 мВт.

ствующими $D1$ и $D2$ центрам. При этом не только количество атомов в скоплении, но и его положение относительно протяженного дефекта влияет на положение образовавшихся уровней. Обычно предполагается, что дефекты, ответственные за появление $D1$ и $D2$ линий, содержат несколько десятков или даже сотен собственных межузельных атомов кремния [3,11]. Если скопление точечных дефектов представляет собой не просто кластер собственных межузельных атомов, а является комплексом, содержащим собственные межузельные и примесные атомы, или такое скопление находится в поле напряжений различных протяженных дефектов, то естественно ожидать изменения положения $D1$ и $D2$ линий в спектре люминесценции. Наблюдавшиеся в данной работе особенности в спектрах ФЛ образцов Cz - Si : Si указывают на то, что атомы кислорода, содержащиеся в исходном материале с концентрацией $\sim 10^{18} cm^{-3}$, играют существенную роль в образовании скопления точечных дефектов, вызывающих появление $D1$ линии и смещение ее положения по сравнению с обычно наблюдаемым в образцах, приготовленных с помощью разных методов. При этом атомы кислорода могут выступать в качестве примеси, стабилизирующей формирование кластеров собственных межузельных атомов или участвующей в образовании кислородосодержащих комплексов. Появление непрерывной полосы со стороны меньших длин волн при увеличении мощности возбуждения люминесценции может быть обусловлено образованием скоплений точечных дефектов, отличающихся по концентрации или составу и расположенных в полях напряжений протяженных структурных дефектов другого типа. Такая модель косвенно подтверждается результатами ранее упомянутой работы [8], в которой линии ДЛ наблюда-

лись на фоне непрерывной полосы. Было установлено, что трансформация спектра люминесценции при разных мощностях ее возбуждения хорошо описывается 8 гауссовыми линиями, положение максимумов которых не изменяется, а амплитуда зависит от мощности возбуждения.

Увеличение дозы имплантации на два порядка в Cz-Si уже на стадии облучения привело к существенному изменению образовавшихся имплантационных дефектов. Наблюдавшаяся модификация спектров ФЛ в таком образце по сравнению с образцом, имплантированным с меньшей дозой (рис. 3, *a* и *b*), обусловлена существенными изменениями в образовавшейся в процессе отжига системе протяженных дефектов и скоплений точечных дефектов. Именно изменения в составе, концентрации и расположении образовавшихся скоплений относительно протяженных дефектов, спектр или по крайней мере, концентрация которых с большой вероятностью также изменились, привели к смещению *D1* линии в коротковолновую сторону, уменьшению ее интенсивности и увеличению интенсивности непрерывной полосы люминесценции относительно линии *D1*. Еще более заметные изменения в спектрах ФЛ образца FZ-Si, облученного с высокой дозой (рис. 3, *c*), обусловлены существенно меньшей концентрацией атомов кислорода ($\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в исходном образце. Это свидетельствует о значительной роли атомов кислорода как примеси, способствующей образованию и (или) стабилизации центров ДЛ.

Интересно отметить, что в настоящей работе положение *D3/D4* линий практически не зависело от условий приготовления образцов в отличие от положения линий *D1/D2*. Это соответствует сформировавшимся представлениям о разной природе этих двух систем линий ДЛ [1,3,4].

Формирование системы протяженных дефектов и скоплений точечных дефектов при создании структур с ДЛ с помощью метода ионной имплантации происходит при значительно более низких уровнях деформации в образцах, чем при методах одноосного сжатия или изгиба образцов [3]. Именно поэтому для увеличения интенсивности ДЛ в имплантированных образцах отжига проводятся при высокой температуре в окислительной атмосфере, обеспечивая существенное пересыщение кремния собственными межузельными атомами [3]. Имплантация ионов редкоземельных элементов Er, Ho и Dy с большими атомными размерами, которые выступают как дополнительные источники деформации, также способствует увеличению интенсивности *D1* линии [3]. Результаты данной работы свидетельствуют, что содержащиеся в исходном кремнии атомы кислорода в процессе постимплантационного отжига также играют важную роль в создании дополнительных условий для более эффективного формирования центров ДЛ.

4. Заключение

Исследовано влияние способа выращивания пластин Si и дозы имплантации ионов кремния на люминесцентные и структурные свойства структур с ДЛ. Обнаруженные закономерности в трансформации спектров ФЛ в зависимости от экспериментальных условий хорошо описываются в рамках модели, основанной на том, что *D1* и *D2* линии ДЛ возникают благодаря точечным дефектам, находящимся в полях напряжений протяженных структурных дефектов. Установлена существенная роль примеси кислорода в образовании центров ДЛ в образцах, сформированных с помощью имплантации ионов кремния с аморфизирующими дозами и последующего высокотемпературного отжига в хлорсодержащей атмосфере.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-02-01010).

Список литературы

- [1] V. Kveder, M. Badylevich, W. Schröter, M. Seibt, E. Steinman, A. Izotov. Phys. Status Solidi A, **202**, 901 (2005).
- [2] X. Yu, W. Seifert, O.F. Vyvenko, M. Kittler, T. Wilhelm, M. Reiche. Appl. Phys. Lett., **93**, 041 108 (2008).
- [3] Н.А. Соболев. ФТП, **44**, 3 (2010).
- [4] Э.А. Штейнман. ФТТ, **47**, 9 (2005).
- [5] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, Д.И. Тетельбаум. ФТП, **41**, 555 (2007).
- [6] M. Wzorek, A. Czerwinski, J. Ratajczak, A. Misiuk, B. Surma, J. Katcki. Phys. Status Solidi C, **4**, 3020 (2007).
- [7] T. Mchedlidze, T. Arguirov, M. Kittler, T. Hoang, J. Holleman, P. LeMinh, J. Schmitz. Sol. St. Phenomena, **131–133**, 303 (2008).
- [8] Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. ФТП, **39**, 1271 (2005).
- [9] N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.T. Tkachev. Phys. Status Solidi A, **64**, K63 (1981).
- [10] M. Tajima, M. Tokita, M. Warashina. Mater. Sci. Forum, **196–201**, 1749 (1995).
- [11] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.H. Kurster, H. Alexander. Appl. Phys. A, **36**, 1(1985).
- [12] A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, T. Frauenheim. Phys. Rev. Lett., **87**, 187 404 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Photoluminescence in silicon implanted by silicon ions at amorphizing doses

*N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, R.N. Kyutt, V.I. Sakharov,
I.T. Serenkov, E.I. Shek, V.V. Afrosimov,
D.I. Tetel'baum**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Physicotechnical Research Institute
of Nizhnii Novgorod State University,
603950 Nizhnii Novgorod, Russia

Abstract Luminescence and structural properties have been studied in *n*-FZ-Si and Cz-Si implanted by silicon ions at amorphizing doses and annealed at 1100°C in a chlorine containing atmosphere. An analysis of spectra of back Rutherford scattering of protons revealed the formation of an amorphous layer in implanted samples. Its position and thickness depend on the implantation dose. X-ray diffraction technique found the formation of defects of the interstitial type in the samples after annealing. The dislocation related line *D1* dominates in photoluminescence spectra at 78 K under low excitation levels and is observed at 300 K. A position of the line maximum, its full width at half maximum and intensity are dependent upon the Si type and the implantation dose. With increasing luminescence excitation power, a continuous band appears in the spectra. A model has been suggested to explain the revealed regularities in the photoluminescence spectrum behavior in dependence on experimental conditions.