

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ І ПРУЖНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НА ДИСЛОКАЦІЙНУ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ КРЕМНІЮ *p*-ТИПУ

Б. Павлик, М. Кушлик, Д. Слободзян, Р. Лис, Й. Шикоряк,
Р. Дідик, І. Матвіїшин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
slobodzyan_d@ukr.net*

У даній статті приведені результати досліджень перебудови центрів дислокаційної електролюмінесценції в структурах на основі *p*-Si зі збільшеною концентрацією домішки кисню в поверхневому шарі кристалу. Представлено залежність величини інтенсивності дислокаційної електролюмінесценції від концентрації дислокацій після пластичної деформації кристалів кремнію і часу високотемпературного відпалу в атмосфері проточного кисню. Еволюція структурних дефектів і домішок в процесі пружної деформації збільшує інтенсивність D1-лінії (1,54 мкм).

Моделювання фізичних процесів в приконтактних шарах Si (в структурі Al-Si) вказує на присутність локального механічного напруження. Такі шари виступають як гетерні ділянки для структурних дефектів і домішок, що сприяє зростанню випромінювальних центрів рекомбінації.

Ключові слова: кремній, дислокаційна люмінесценція, високотемпературний відпал, термодонори, випромінювальні центри рекомбінації в кремнії, пружна деформація.

Вступ. Кремній має перевагу порівняно з іншими напівпровідниками в мікроелектроніці завдяки його доступності, вдосконаленій технології вирощування та обробки. Швидкий розвиток кремнієвої мікроелектроніки вимагає вирішення актуальних проблем впровадження нових оптоелектронних компонент для передачі даних. Однак, проблема використання кремнію пов'язана з тим, що випромінювальна рекомбінація в ньому на кілька порядків нижча, ніж в прямозонних напівпровідниках. Для вирішення цього завдання запропоновані різні підходи: введення домішок рідкісноземельних елементів для забезпечення високої ефективності внутрішніх переходів [1], формування наночастинок в Si [2], використання дислокаційної люмінесценції (ДЛ).

Ідея використання ДЛ для збільшення випромінювальної рекомбінації є дуже перспективною завдяки високій термічній стійкості центрів люмінесценції та, як наслідок, пристрої практично не схильні до тимчасової деградації [3]. Енергія випромінювання співпадає з пропускну здатністю волоконної оптики і областю прозорості кремнію.

Для дислокаційної люмінесценції характерними є чотири основні спектральні смуги D1, D2, D3, D4 з енергіями максимумів 0,812 eV (1,53 мкм), 0,875 eV (1,42 мкм) 0,934 eV (1,33 мкм), 1 eV (1,24 мкм) [4]. Також є смуга власної люмінесценції (ВЛ) з максимальною інтенсивністю при 1,1 eV (1,12 мкм) [1].

Дислокації можуть ефективно гетерувати домішки з об'єму до поверхні кристала. Це може привести до утворення додаткових каналів рекомбінації носіїв заряду на дислокаціях і, як наслідок, до зміни інтенсивності ДЛ. Відомо, що високотемпературний відпал і пружна деформація впливають на інтенсивність максимумів і форму спектру ДЛ [5]. Тому існує необхідність вивчити механізми і методи підвищення ефективності ДЛ. Дані дослідження дуже важливі з точки зору фундаментальних досліджень і практичного застосування ДЛ.

Методика експерименту. Для досліджень використовувався Si р-типу провідності, вирощений методом Чохральського, з питомим опором $\rho = 24 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Зразки вирізали з бездислокаційного ($N_d \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$) монокристалічного диска кремнію (товщиною 4 мм) з орієнтацією плоских поверхонь (111), з подальшими процедурами механічного і хімічного полірування поверхні.

Генерація дислокацій здійснювалась за допомогою пластичної деформація зразків [7] при температурі $750 \text{ }^\circ\text{C}$, в результаті чого концентрація дислокацій на поверхні зразків збільшувалася до $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Відпал пластично деформованих зразків здійснювався в атмосфері проточного кисню при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, протягом $0.5 \div 4$ годин.

Після кожного етапу обробки кристалів кремнію здійснювалось формування світловипромінюючих структури (СВС) за наступною технологією [6]. На хімічно відполіровану і дегазовану поверхню (111) в вакуумі при $320 \text{ }^\circ\text{C}$ наносили термічним розпиленням алюмінію сітку завтовшки $150 \div 250 \text{ нм}$. Для дослідження електролюмінесценції (ЕЛ) на кристал наносили також алюмінієві контакти. Схема формування металевих контактів, описана в роботі [8].

Підготовлені зразки для дослідження ЕЛ поміщали в спеціально виготовлений вакуумний кріостат (з тиском залишкових газів $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм.рт.ст.}$), а реєстрація випромінювання проводилася на модифікованому спектрофотометрі СФ-20 за методикою описаної в [8]. Для зменшення впливу на спектр випромінювання адсорбованих з навколишньої атмосфери атомів, зразки піддавалися процедурі короточасної термодесорбції в вакуумному кріостаті при температурі $150 \text{ }^\circ\text{C}$. В процесі вимірювання ЕЛ зразок піддавався дії пружної деформації стиску в діапазоні тисків від 0 до 30 МПа.

Експериментальні результати та їх аналіз. На рис. 1 показано зміна інтенсивності максимумів дислокаційної (D1-D4) та власної (ВЕЛ) електролюмінесценції в пластично деформованих зразках з різною концентрацією дислокацій. Після аналізу цих залежностей було встановлено, що при концентрації дислокацій $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ настає ефект насичення. Можна також сказати, що зміни в концентрації дислокацій мають незначний вплив на максимум смуги крайової електролюмінесценції.

Зростання інтенсивності дислокаційної електролюмінесценції (ДЕЛ) з ростом концентрації дислокацій відповідає літературним даними, а насичення, при концентрації дислокацій $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$, пов'язано з врівноваженням випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації, в області ядра дислокації.

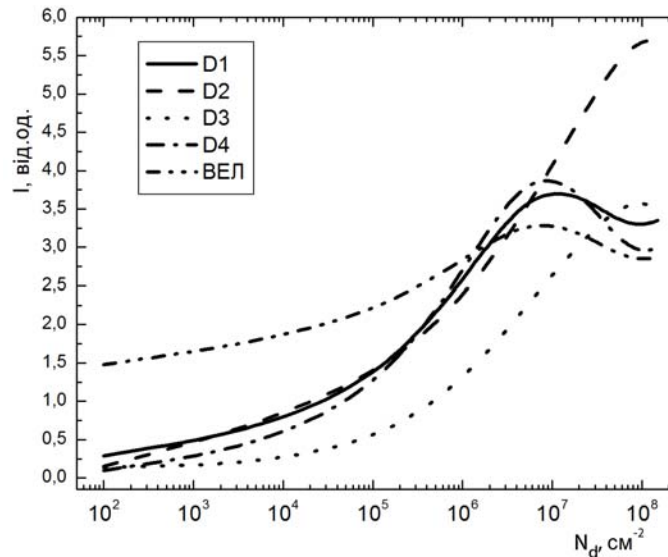


Рис. 1. Зміна величини максимумів (D1-D4 та ВЕЛ) зразків підданих пластичній деформації зі зміною концентрації дислокацій на поверхні (111) кристалів кремнію р-типу

Високотемпературний відпал пластично деформованого кремнію впливає по різному на спектр електролюмінесценції (рис. 2). Як показано в роботі [8], на початковому на початковому етапі відпалу домінує генерування центрів безвипромінювальної рекомбінації.

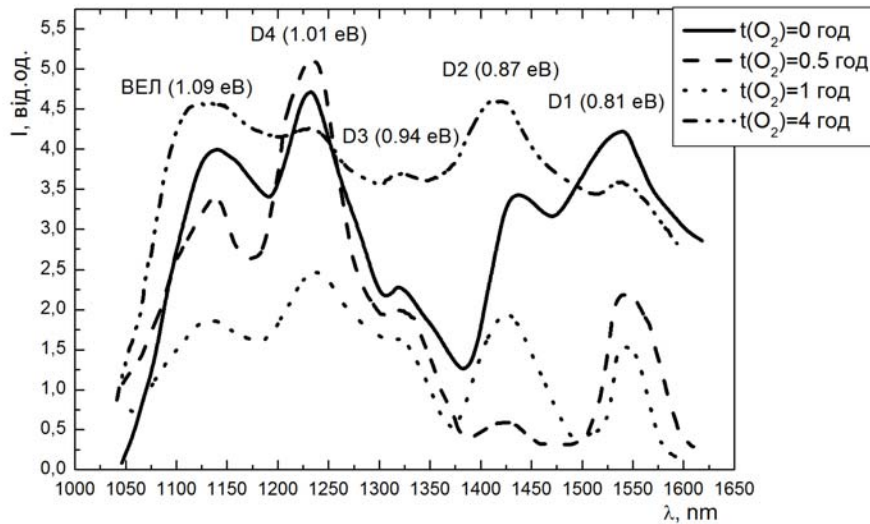


Рис. 2. Спектр ЕЛ зразків підданих пластичній деформації ($N_d \sim 10^7$ см⁻²) за різного часу високотемпературного відпалу ($T=1300$ К) в атмосфері проточного кисню

Як видно з експериментальних кривих, представлених на рис. 3, високотемпературний відпал (t до 1 години) в атмосфері проточного кисню призводить до зменшення інтенсивності смуг спектру ЕЛ (D1-D4 і ВЕЛ). Ці зміни є результатом перебудови структурних дефектів і збільшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації. У той же час, нами встановлено, що збільшення часу відпалу (від 1 до 4-х годин) призводить до збільшення інтенсивності максимумів. Порівняльний аналіз експериментальних даних показує, що збільшення концентрації кисню в поверхневому шарі зразків (при відпалі до 15 хв), збільшує інтенсивність максимуму D1 порівняно зі значенням інтенсивності смуги власної люмінесценції. Це можна пояснити зростанням концентрації центрів люмінесценції, пов'язаних з атомами кисню, захопленими полем напружень навколо дислокацій.

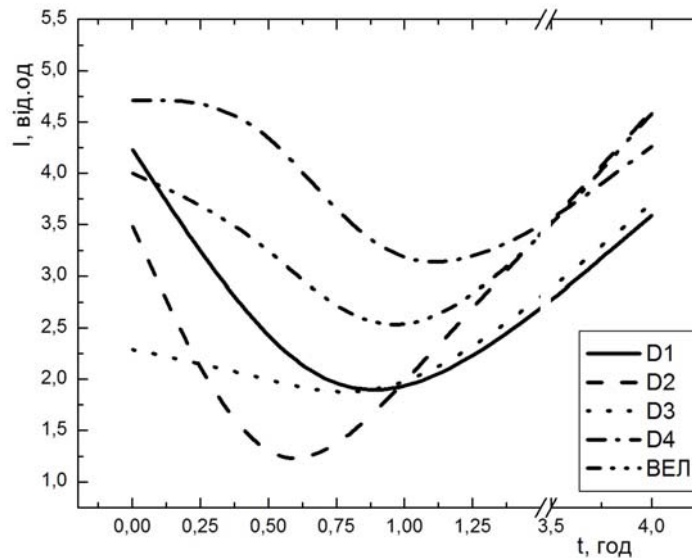


Рис. 3. Зміна величини інтенсивності максимумів (D1-D4 та ВЕЛ) зразків підданих пластичній деформації ($N_d \sim 10^7 \text{ см}^{-2}$) в залежності від часу високотемпературного відпалу в атмосфері проточного кисню

Смісні дослідження дефектної структури приповерхневих шарів даних зразків [9], вказують присутність рівнів енергії у забороненій зоні $E_c - 0,08 \text{ eV}$ і $E_c + 0,14 \text{ eV}$, що відповідають дислокаційним дефектним комплексам: 60^0 -дислокації та дислокації-вакансії відповідно [10, 11]. Це підтверджується також зміною їх концентрації після відпалу зразків при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері кисню. При тривалості відпалу до 4 год спостерігалось підвищення концентрації вище згаданих центрів. Подальший відпал ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 година або більше) сприяє активній дифузії кисню в кристал кремнію з утворенням преципітатів або захопленням атомів кисню дислокацією. Такий ефект підтверджується зростанням концентрації центрів з енергією $E_v + 0,26 \text{ eV}$, що відповідає комплексам дислокація-кисень. Крім того, навколо преципітатів кисню генеруються напруженості ґратки, які можуть служити центрами формування нових дислокацій при відпалі.

В роботі [9] показано наявність ще одного типу дефектів після відпалу в кисні - кластери міжвузлових атомів кремнію ($\text{Si}_1 - \text{Si}_1$). Такі комплекси відповідають за безвип-

роміювальну рекомбінацію в кристалах кремнію. Збільшення їх концентрації у відпалених зразках може пояснити загальне зниження інтенсивності спектрів ЕЛ.

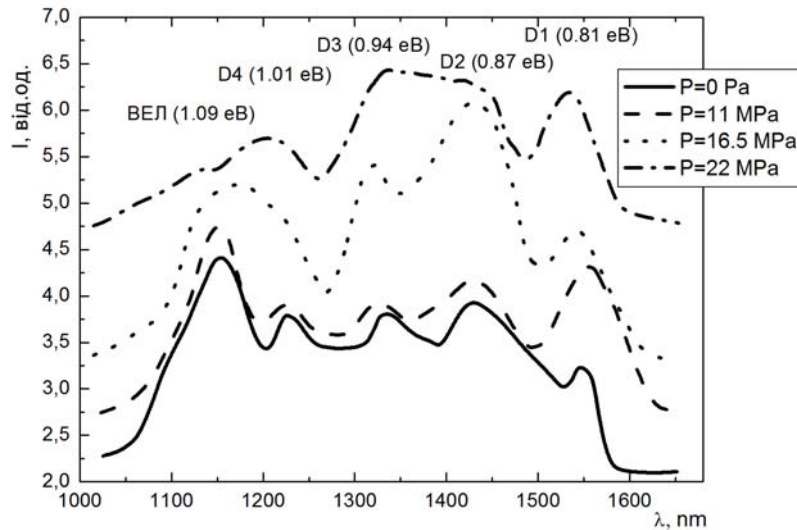


Рис. 4. Спектр ЕЛ зразків підданих пластичній деформації ($N_d \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$) за різного механічного тиску на кристал (пружна деформація)

Пружна деформація пластично деформованих кристалів кремнію р-типу провідності призводить до змін форми спектра ДЛ, які представлені на рис. 4. Як показано на рис. 5.а пружна деформація мінімально впливає на зміну інтенсивності смуги ВЕЛ. В діапазоні тисків від 0 до 22 МПа інтенсивність смуги ВЕЛ змінюється приблизно на 1%.

У той же час значення інтенсивності максимуму смуг D2 - D4 при тиску вище 10 МПа починає рости і при 22 МПа приблизно в 1,5 рази вище порівняно з початковим значенням. Поряд зі збільшенням інтенсивності максимумів ДЛ пружна деформація також збільшує їх півширину (FWHM) (рис. 5.б).

Слід зазначити, що D1 смуга характеризується майже лінійною залежністю величини інтенсивності від пружної деформації. Однак, півширина піку D1 змінюється несуттєво в порівнянні з півшириною піків D2-D4.

Зміна спектра ДЕЛ пояснюється декількома механізмами. По-перше, як показано в роботах [12, 13] у приповерхневих шарах кремнію під дією пружної деформації можуть гетеруватись домішки і дефекти. Даний процес відбувається через те, що плівка Al, нанесена на підкладку Si, спричиняє появу приповерхневого деформаційного потенціалу, викликаного різними параметрами ґраток Al і Si ($\Delta a \sim 23\%$) [12]. У таких областях приповерхневого шару навколо ядер дислокацій, генеруються хмари Коттрелла і скупчення точкових дефектів. Наявність в приповерхневому шарі напівпровідника додаткового деформаційного потенціалу супроводжується перебудовою відповідних структурних дефектів. Як наслідок, в кристалічному приповерхневому шарі зростають концентрації центрів випромінювальної рекомбінації, пов'язаних з дислокаціями. Ці експериментальні результати добре корелюють з результатами моделювання, представленими в роботі [12].

Другий механізм пов'язаний з перебудовою зонної структури кремнію під дією пружної деформації. Енергетичні рівні центрів рекомбінації в забороненій зоні розщеплюються на кілька підрівнів. Це призводить до збільшення значення півширини деяких смуг спектру ДЛ. Крім того, в забороненій зоні кремнію є зсув максимумів і мінімумів енергетичних рівнів відносно один одного. Цей зсув впливає на ймовірність випромінювальної рекомбінації, яка, в свою чергу, впливає на інтенсивність ДЛ. Ще один факт, який підтверджує наявність другого механізму - зміщення максимумів D-смуг в область високих енергій, яке для смуги D2 є найменшим.

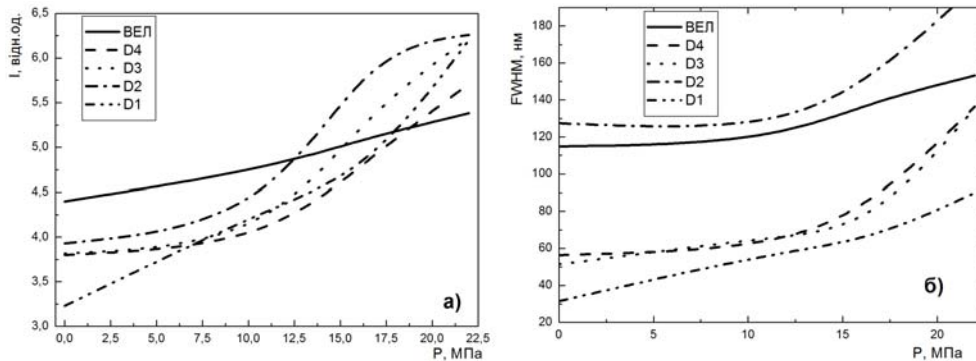


Рис. 5. Зміна максимального значення інтенсивності смуг D1-D4 та ВЕЛ (а), а також їх півширини (б) в залежності від пружного тиску.

Зразки піддавали пластичній деформації з отриманням концентрації дислокацій на поверхні (111) $N_d \sim 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Висновки. Встановлено, що впровадження методом високотемпературної дифузії атомів кисню в приповерхневих шар кристала кремнію супроводжується утворенням і підвищенням концентрації киснево-дислокаційних комплексів і термодонорів. Такі дефекти можуть мати досить складну структуру, яка змінюється в процесі термічної обробки. Також слід зазначити, що точкові дефекти (атоми домішки і власні дефекти), які генеруються при різних впливах на зразки, беруть участь в процесах трансформації лінійних дефектів і центрів дислокаційної люмінесценції. Встановлено, що дані дефектні комплекси відповідають за D1 смугу в спектрі електролюмінесценції.

Одновісне механічне напруження (в області пружної деформації) збільшує інтенсивність максимумів ВЕЛ, особливо смуги D1 ($\lambda = 1,54 \text{ мкм}$). Остання, під дією пружної деформації має майже лінійну залежність значення інтенсивності від тиску, а також мінімальне, порівняно з смугами D3-D4, зростання півширини.

Запропоновано механізм, який пояснює зміну спектра ЕЛ під дією пружного навантаження і базується на тому, що зміна положення мінімуму енергетичного рівня відповідного дислокаційно-домішкового комплексу, в координатах хвильового вектора впливає на інтенсивність випромінювання ДЛ, а розщеплення відповідних енергетичних рівнів викликає зростання півширини смуг ДЛ.

Все це дає можливість стверджувати, що методи термічної обробки, а також пружної деформації, можуть бути використані для підвищення ефективності світловипромінювальних структур на основі кремнію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Li S.* Room-temperature near-infrared electroluminescence from boron-diffused silicon p-n-junction diodes / S. Li, Y. Gao, R. Fan, D. Li, D. Yang // *Frontiers in Materials. Optics and Photonics.* – 2015. – Vol 2 (8). – P. 1–4.
2. *Xia J.* Room-temperature electroluminescence from Si microdisks with Ge quantum dots / J. Xia, Y. Takeda, N. Usami, T. Maruizumi, Y. Shiraki // *Opt Express.* – 2010. – Vol. 18(13). – P. 13945–13950.
3. *Steinman E.A.* The unusual temperature shift of dislocation related D1/D2 PL bands in donor doped silicon / E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, N.V. Abrosimov // *Solid State Phenom.* – 2007. – Vol. 131–133. – P. 607–612.
4. *Kittler M.* Silicon based IR light emitters / M. Kittler, T. Mchedlidze, T. Arguirov, W. Seifert, M. Reiche, T. Wilhelm // *Phys. Stat. Sol.* – 2009. – Vol. 6(3). – P. 707–715.
5. *Соболев Н. А.* Дислокационная люминесценция в кремнии, обусловленная имплантацией ионов кислорода и последующим отжигом / Н.А. Соболев, Б.Я. Бер, А.М. Емельянов, А.П. Коварский, Е.И. Шек // *ФТП.* – 2007. – вип.41, № 3. – с.295.
6. *Pavlyk B.V.* Quality of the p-Si crystal surface and radiation-stimulated changes in the characteristics of Bi-Si-Al surface-barrier structures / B.V. Pavlyk, D.P. Slobodzyan, A.S. Hrypa, R.M. Lys, M.O. Kushlyk, J.A. Shykoryak, R.I. Didyk // *Semiconductors.* – 2012. – Vol 46, N8. – P. 1017-1021.
7. *Павлик Б.В.* Візуалізація результатів взаємодії точкових дефектів з поверхнею кристалів р-Si / Б.В. Павлик, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк, А.П. Штабальок, М.О. Кушлик // *ФХТТ.* – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 675 – 678.
8. *Павлик Б.В.* Про природу центрів електролюмінесценції в пластично деформованих кристалах кремнію р-типу / Б.В. Павлик, М.О. Кушлик, Д.П. Слободзян // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2015. – Т.3, №3. – 03043-1-03041-5.
9. *Pavlyk B.V.* Origin of dislocation luminescence centers and their reorganization in p-type silicon crystal subjected to plastic deformation and high temperature annealing / B.V. Pavlyk, M.O. Kushlyk, D.P. Slobodzyan // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. Vol. 12:358. – P. 1-8.
10. *Долголенко А.П.* Электронные уровни конфигураций дивакансий в кремнии / А.П. Долголенко // *ВАНТ.* – 2012. – вип.81, № 5. – с.13-20.
11. *Бабич В.М.* Кислород в монокристаллах кремния / В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД. 1997. – 240 с.
12. *Павлик Б.В.* Електрофізичні характеристики приповерхневих шарів кристалів Si р-типу, з напиленими плівками Al, підданих пружній деформації / Павлик Б.В., Кушлик М.О., Дідик Р.І., Шикоряк Й.А., Слободзян Д.П., Кулик Б.Я. // *УФЖ.* – 2013. – В. 58. – № 8. – с.742-747.
13. *Павлик Б.В.* Особливості впливу Х-випромінювання та магнітного поля на електрофізичні характеристики бар'єрних структур на основі дислокаційного р-Si, призначеного для сонячної енергетики / Б.В. Павлик, Д.П. Слободзян, М.О. Кушлик // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2015. – Т.3, №4. – 03043-1-03041-5.

Стаття: надійшла до редакції 10.03.2017,
доопрацьована 17.03.2017,
прийнята до друку 22.03.2017.

**INFLUENCE OF DEFORMATION AND HIGH-TEMPERATURE ANNEALING ON
DISLOCATION-RELATED ELECTROLUMINESCENCE OF *p*-TYPE SILICON****B. Pavlyk, M. Kushlyk, D. Slobodzyan, R. Lys, J. Shykoryak,
R. Didyk, I. Matvijishyn***Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
slobodzyan_d@ukr.net*

This paper, reports about ongoing research on the restructuring of dislocation-related electroluminescence centers in structures based on *p*-Si doped with oxygen.

The generation of dislocations was carried out in the process of uniaxial plastic deformation along [112] direction ($p = 10^7$ Pa, $T = 1000$ K). In order to increase the concentration of oxygen-containing complexes and to rebuild defect subsystem in a near-surface silicon layer, a high-temperature annealing ($T = 1300$ K) in the flow-oxygen atmosphere was made.

It is shown that plastic deformation and high-temperature annealing in oxygen atmosphere generate high concentration of dislocations on silicon surface (10^7 cm⁻²), which allows to create highly radiative Al-Si (*p*) structure. Electroluminescence spectra of these structures at different concentration of dislocations, duration of high-temperature annealing and pressure magnitude of elastic deformation were studied.

Such defects with the energy levels in the band gap $E_v-0.08$ eV (60° dislocation), $E_v+0.14$ eV (dislocation-V), $E_v+0.26$ eV (dislocation-O) correspond to dislocation-related electroluminescence (DEL) centers.

The elastic deformation has a slight impact to the intensity of bulk electroluminescence maximum intensity. For pressure values from 0 to 22 MPa, the intensity varies over the range of 1% from the 10 level. At the same time, as for the D2-D4 bands, the growth of the maximum intensity begins with pressure values of 10 MPa and up to 22 MPa. At maximum mechanical stress, the intensity value is ~ 1.5 times higher than the initial one. The evolution of the structural defects and impurities during the elastic stress increases intensity of D1-line (1.54μm).

Modeling of the underlying physical processes has testified that the near-contact Si layers are strained. Such layers act as getter sites for the structural defects and impurities.

Key words: silicon, dislocation-related luminescence, high-temperature annealing, thermodynamic, irradiative recombination centers in silicon, elastic deformation