

ФОТОЛОМИНЕСЦЕНЦИЯ, СВЯЗАННАЯ С МЕЖДОУЗЕЛЬНЫМ
КОМПЛЕКСОМ $C_1C_1 + O_1$ В КРЕМНИИ

В. С. Коноплев, А. А. Глашус

УДК 535.376

Полоса излучения 0,49 эв в кремнии, облученном быстрыми электронами, идентифицируется с междоузельным комплексом, состоящим из двух атомов углерода и атома кислорода.

В работе /1/ было отмечено, что в спектрах фотолуминесценции кремния, подвергнутого облучению γ -квантами от источника Co^{60} , в примесной области появляются полосы с энергиями наиболее интенсивных переходов 0,49; 0,79; 0,97 эв. Было также обнаружено /2,3,4/, что появление полосы 0,97 эв не коррелирует с наличием известных примесей в кристалле, а полосы 0,49 и 0,79 эв появляются только в кристаллах, выращенных по методу Чохральского (в которых, как известно, содержится кислород в концентрациях не менее $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), независимо от начального типа проводимости полупроводника. Полосы имеют характерную для внутрицентровых переходов структуру — узкие линии бесфононных переходов с примыкающими к ним колебательными крыльями с меньшей энергией кванта. В настоящей работе делается попытка определения природы полосы фотолуминесценции 0,49 эв, являющейся наименее изученной.

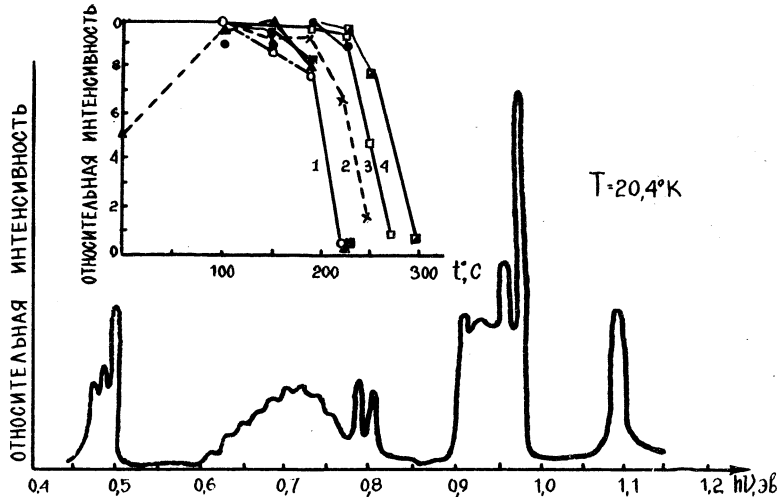
Для выяснения природы полосы 0,49 эв нами были проведены измерения ее интенсивности в зависимости от содержания кислорода и температуры отжига, а также исследован характер расщепления бесфононной линии под действием одноосного сжатия (пьезоспектроскопический эффект). Исследовались кристаллы как полученные по методу Чохральского, так и выращенные методом зонной плавки; некоторые из зонных кристаллов были специально легированы кислородом до концентраций $6 \cdot 10^{16}$, $1,7 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Исследованные образцы были p- и n-типа с начальной проводи-

мостью ~ 200 ом.см. Кристаллы облучались электронами с энергией $300 + 1000$ кэв на генераторе Ван-Граафа.

Интенсивность люминесценции I_N , связанной с центрами данного типа, пропорциональна концентрации этих центров N и концентрации Δn неравновесных носителей: $I_N \sim N\Delta n$ (при условии, что N и Δn невелики, т.е. не наблюдается ни насыщение интенсивности в зависимости от N , ни отклонение от линейного по Δn закона рекомбинации). Таким образом, изменение I_N (измеряемой при фиксированном уровне возбуждения) при разных дозах облучения, на разных стадиях отжига или при измерениях на образцах с различным содержанием кислорода, но при фиксированной дозе облучения, связано не только с изменением N , но и с изменением величины Δn , зависящей от эффективного времени жизни. Для того, чтобы исключить влияние Δn , мы параллельно с I_N измеряли интенсивность собственной полосы I_C , величина которой в условиях линейной рекомбинации также пропорциональна Δn . Отношение интенсивностей этих полос зависит только от концентрации центров ($I_N/I_C \sim N$), и оно было использовано в данной работе для оценки относительного изменения концентрации центров люминесценции под действием различных факторов.

Измерения интенсивности полос люминесценции в кристаллах с различным содержанием кислорода (определенным по интенсивности поглощения на длине волны 9 мкм) показали, что отношение $I_{0,49}/I_C$ пропорционально концентрации кислорода. Это означает, что в состав центра люминесценции, ответственного за полосу 0,49 эв (мы будем далее называть его "центр 0,49 эв"), входит один атом кислорода. Отношение $I_{0,49}/I_C$ не зависело от концентрации основной легирующей примеси. Мы провели отжиг кристаллов и обнаружили, что температура полного отжига центров 0,49 эв равна 230°C . Анализ убывания количества центров велся описанным выше методом. На рис. I (вставка) показан спад относительной интенсивности $I_{0,49}/I_C$ с температурой. Отметим необычный характер спада концентрации центров 0,49 эв по сравнению со спадом концентрации центров 0,97 эв, или по сравнению с убыванием концентрации А-центров /6/. Исчезновение центров 0,49 эв происходит очень резко при достижении температуры 230°C . Измеренная в опытах энергия активации отжига оказалась равной $0,9 \pm 0,1$ эв, а частотный фактор $\nu \approx 5 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$.

Для выяснения типа симметрии центра 0,49 эв мы провели пьезо-спектроскопические исследования. На рис.2 показаны спектры фотолюминесценции кристаллов кремния, подвергнутых одноосному сжатию

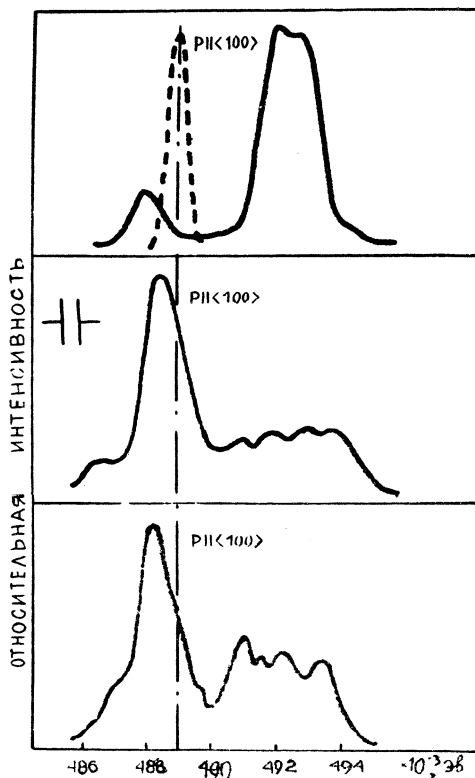


Р и с.1. Общий вид спектра фотолюминесценции кремния, облученного быстрыми электронами, и отжиг полос 0,49 эв и 0,97 эв.
 1 - отжиг полосы 0,49 эв. ■ - кристаллы n - типа, выращенный методом Чохральского (200 ом.см); ▲, ○ - кристаллы, выращенные методом зонной плавки и легированные кислородом, $N_O \sim 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (200 ом.см), ▲ - n - тип, ○ - p - тип; 2,3,4 - отжиг полосы 0,97 эв

по разным кристаллографическим направлениям. Сопоставление результатов пьезоопытов с ожидаемым из теории характером расщепления линий /5/ для анизотропных центров показывает, что тип симметрии центра 0,49 эв - триклинный, т.е. самый низкий из возможных типов симметрии для центров, находящихся в решетке типа алмаза.

Говоря о модели центра 0,49 эв, следует сразу исключить центры типа вакансии + кислород, так как хорошо известно /6,7,8/, что такие центры отжигаются при температурах гораздо выше 230°C. Отсутствие корреляции с основной легирующей примесью заставляет

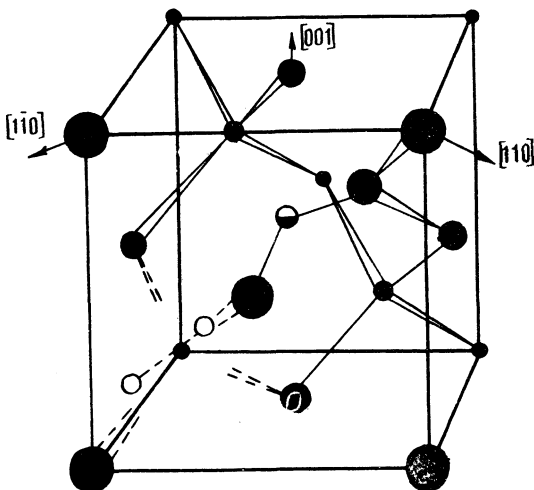
предположить, что в образовании центра 0,49 эв участвует либо междоузельный атом Si, либо атом неконтролируемой примеси, подвижный при температурах облучения. Такой примесью в кристаллах



Р и с.2. Пьезоспектроскопическое расщепление линии 0,49 эв

кремния является углерод С, концентрация которого не ниже 10^{17} см⁻³. Атомы С, первоначально находящиеся в узлах решетки, могут перейти в междоузельное положение, поменявшись местами с междоузельными атомами Si_i, возникающими при облучении /9/. Известно, что в кристаллах содержащих С и О, всегда имеются комплексы С₂О₁ /9/. Атом С₁ подвижен при температурах ниже комнатной и, мигрируя по кристаллу, может образовать с атомом С₂,

находящимися вблизи атома O_1 , комплекс "расщепленное междоузлие $\langle III \rangle$ ", т. е. комплекс $[Si_1C_1 + O_1]$, по аналогии с центром, рассмотренным в работе /10/, см. также в № 10, 1975 г. (Определенная в эксперименте температура отжига и тип симметрии центра 0,49 эв не позволяют идентифицировать его ни с одним из комплексов типа CO, изученных в работах /9,11,12/, структура которых определена). По нашему мнению именно этот



Р и с.3. Модель центра 0,49 эв. ● - атом кремния, ○ - атом углерода, ● - атом кислорода

комплекс ответствен за появление полосы 0,49 эв. На рис. 3 показана его возможная конфигурация, имеющая, как видно, симметрию C_1 (триклинный тип). Нам легко отбросить в качестве возможной модели комплекс типа Si_1O_1 , так как известно /11/, что он распадается при температуре $60^\circ C$. Образование более сложного комплекса типа $Si_1Si_1O_1$ через промежуточный неустойчивый мало вероятно: мы провели облучение кристаллов при температуре $100^\circ C$ и обнаружили, что полоса 0,49 эв вводится почти с той же интенсивностью, что и при облучении при комнатной температуре. В подтверждение правильности предположения о наличии углерода в составе центра 0,49 эв отметим корреляцию наших данных с результатами работы /12/, в которой была обнаружена полоса инфракрасного по-

глошения при энергии 0,49 эв, связанная с внутрицентровыми переходами на центрах, возникающих только в кремнии, содержащем С и О в больших концентрациях и облученном быстрыми электронами. Интересно, что полоса поглощения 0,49 эв отжигается при той же температуре, что и центры люминесценции 0,49 эв, и характер ее отжига столь же необычен.

Следует отметить, что низкая симметрия центра 0,49 эв в принципе позволяет строить возможные модели, включающие большее число атомов С. По нашему мнению это едва ли оправдано, так как полоса 0,49 эв наблюдалась в кристаллах, облученных сравнительно небольшими интегральными потоками электронов ($5 \cdot 10^{14} + 10^{15} \text{ см}^{-2}$), когда концентрация создаваемых междоузельных атомов кремния, а следовательно, и междоузельных атомов углерода, невелика.

Поступила в редакцию
15 июля 1975 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Охневич, В. Д. Ткачев. ФТТ, 7, 3410 (1965).
2. А. В. Мудрый. Диссертация (Минск, БГУ, (1975).
3. E. S. Johnson, W. D. Compton. Rad. Eff. in Semic. (New York: Gordon and Breach), p. 219, (1971).
4. В. Н. Пенин и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 8. 7 (1972).
5. А. А. Каплянский. Опт. и спектр., 16, 602 (1964).
6. J. W. Corbett et al. Phys. Rev., 121, 1015 (1961)
7. K. L. Brower. Rad. Eff. in Semic. (New York: Gordon and Breach), p. 189 (1971).
8. И. П. Козлов, В. Д. Ткачев. ФТП, 8, 143 (1974).
9. R. C. Newman. Infra-red Studies of Crystal Defects (Taylor, Francis. London 1973).
10. K. L. Brower. Phys. Rev. B, 9, 2607 (1974).
11. A. Brelot et al. Rad. Dam. and Def. in Semic. (Proc. Int. Conf. Reading 1973) p. 191.
12. A. R. Bean, R. C. Newman. J. Phys. Chem. Sol., 31, 739 (1970).