

直拉硅单晶中位错的光致发光*

李东升¹ 杨德仁¹ S. Pizzini²

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 Department of Material Science, University of Picocca, Milan, Italy)

摘要: 利用低温光致发光谱研究了直拉硅单晶中位错的光致发光。实验发现普通直拉硅单晶在晶体生长过程中引入的位错密度高于 10^7 cm^{-2} 时, 位错的发光光谱出现了典型的位错 D1~D4 发光峰; 而位错密度较低时, 光谱中没有出现 D1 发光峰。而对于掺氮直拉硅单晶中的位错, 其发光光谱在 0.75~0.85eV 范围内均出现了与低位错密度普通直拉硅单晶相同的较宽的谱峰。而且当含氮直拉硅单晶中位错密度高于 10^7 cm^{-2} 时, 在 0.75~0.85eV 范围内则出现了明显的与原生氧沉淀相关的发光峰。可以认为硅单晶生长过程中引入的位错的发光特性是与位错生成过程中加速了氧沉淀的生成速度以及氮杂质的存在促进氧沉淀生成相关。

关键词: 位错; 氧沉淀; 光致发光

PACC: 6170; 7855; 6170Y

中图分类号: TN 304. 1¹ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)09-1104-05

1 引言

为了克服间接带隙材料——硅单晶发光效率低的问题, 实现光电集成, 硅基发光材料一直是研究的热点, 其中最引人注目的就是掺铒硅的红外发光和近来的纳米硅改性^[1~3]。但至今在这一方面还没有取得很大的突破。近来, 利用硅中位错发光来解决硅的发光问题却取得了很大的突破^[4~6], Homewood^[6]等使用与标准的硅器件工艺相同的工艺, 利用位错环及其周围的应力场产生的对载流子的空间限制效应制造了硅发光二极管, 为全硅基的光电集成带来了曙光。然而, 要使位错发光真正用于光电集成, 首先要对硅中位错的发光机理有深入的了解。

一般认为硅中位错可能产生 4 个受激发光能级, 从而产生 D1~D4(0.807, 0.870, 0.935, 1.0eV) 4 个相应的发光峰^[7~9]。这些与位错相关的能级, 可在高达 1000°C 下保持稳定。同时, 这些能级会受到硅中氧、氮、铜等杂质的影响, 但这些杂质的确切作

用却仍不明了^[10~17]。现今, D4 线一般被认为是由于载流子在 60°位错的直线片断的复合而产生的; 而 D1 和 D2 则还远不为人们所了解^[14, 15]。位错线的几何特征(扭折, 纠结等)、杂质原子氛围、位错的类型和界面处产生的位错交截反应都被认为是 D1 和 D2 可能的发光来源^[4, 14]。同时, 硅中位错的 D1 发光峰还受到硅中通常存在的杂质——氧(尤其是氧沉淀)的影响^[18, 19]。

以上影响位错发光的因素又与样品的制备条件相关。以往的实验中所使用的样品多是通过高温塑性变形的方法在硅单晶中引入位错, 硅单晶会在此过程中经历额外的热处理和受力变形过程, 位错的密度、结构往往与变形过程相关; 同时, 高温过程也会带来硅中杂质的相应变化, 因而使得实验结果有很多争议。

本实验使用直拉单晶断芯时的位错来研究低温下位错的光致发光, 减少了对硅单晶的额外热处理和变形过程, 更有利于对位错发光特性, 尤其是对 D1 和 D2 发光峰特性的了解。

* 教育部留学回国人员基金和中意政府间合作资助项目

李东升 男, 1973 年出生, 博士, 讲师, 主要从事硅基光电子材料研究. Email: mselds@zju.edu.cn

2003-09-14 收到, 2003-11-25 定稿

©2004 中国电子学会

2 实验

使用 75mm $\{111\}$ 晶向的掺氮和普通 n 型直拉硅单晶, 掺杂浓度相同, 电阻率为 $10\sim 20\Omega \cdot \text{cm}$, 位错是通过单晶拉制过程中断苞而引入的。NCZ1 和 NCZ2 是从同一根含氮直拉单晶切下的具有不同位错密度的样品; 而 CZ1 和 CZ2 则是从同一根氩气保护气氛生长的单晶切下的具有不同位错密度的样品。样品中的氧和氮含量使用 Bruck V66 傅里叶变换红外光谱仪测试; 而样品的位错密度则是通过 Stirl 液腐蚀并在 Olympus MX50 显微镜下计算腐蚀坑数目计算得来。样品的具体参数参见表 1。

表 1 样品杂质含量及位错密度(表中 d_n 为位错密度)

Table 1 Main properties of the samples analysed

Samples	Orientation	$[O_i]/10^{17}\text{cm}^{-3}$	$[N]/10^{13}\text{cm}^{-3}$	d_n/cm^{-2}
NCZ1	$\{111\}$	9.0	1	4×10^5
NCZ2	$\{111\}$	8.6	1	$> 10^7$
CZ1	$\{111\}$	7.6	N-free	4.2×10^5
CZ2	$\{111\}$	7.6	N-free	$> 10^7$

Nitrogen and oxygen concentration was measured by FTIR and the dislocation density (d_n) was accounted by etch pits.

光致发光光谱是在 17K 下测量的。激光器为 GaAs 激光器($\lambda=808\text{nm}$), 入射功率为 $6\text{W}/\text{cm}^2$, 采用 InGaAs 探测器, 分辨率为 6.6meV 。

3 实验结果

3.1 晶体生长过程中产生位错的滑移

硅单晶在拉制过程中由于断苞会产生大量的位错, 而位错的滑移和增殖有一定的方向性。图 1 为硅单晶断苞产生的位错光学显微图像。由图可见, 经 Stirl 液腐蚀后的位错腐蚀坑呈三角状, 而且位错的分布具有明显的方向性, 图中可以看到两个方向的位错滑移线, 其间的夹角为 60° 。众所周知, 硅单晶的滑移系为 $\{111\}\langle110\rangle$, 也是最易于位错滑移的方向。而在 $\{111\}$ 面上则具有 3 个夹角为 60° 的 $\langle110\rangle$ 晶向, 位错在 $\{111\}$ 面上的滑移也倾向于这一方向, 这与实验中所显示的位错滑移线的分布十分吻合。

3.2 普通直拉硅单晶中位错光致发光光谱

图 2 是样品 CZ1 和 CZ2 在位错发光范围的光

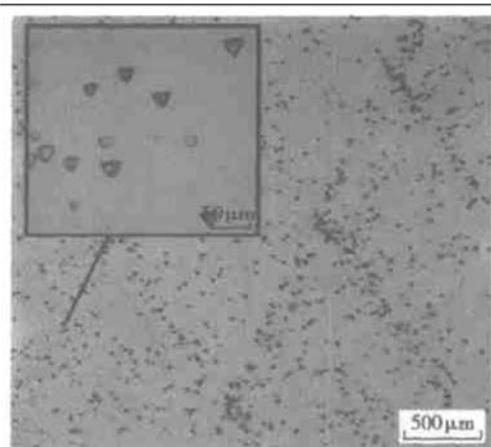


图 1 硅晶体生长过程中所产生位错在 (111) 面的分布 位错密度为 $4\times 10^5\text{cm}^{-2}$

Fig. 1 An optical micrograph of the dislocations induced during crystal growth in silicon (111) plane Dislocation density is $4\times 10^5\text{cm}^{-2}$.

致发光光谱和样品在激子激发范围的光谱。由图可见, 样品 CZ2 的光谱中出现了 D1~D4 的全部发光峰; 而样品 CZ1 则只有 D2 和 D3 位错发光峰, 在 D1 发光峰范围则为一较宽的谱峰。而且, 样品 CZ1 的光谱中在 0.975eV 处还有一个明显的发光峰(对此将另文讨论)。同时, 可以看出 CZ2 的位错发光强度要高于 CZ1 中位错的发光强度。样品 CZ1 和 CZ2 的生长条件基本相同, 最大的不同在于位错密度的不同。可见二者发光特点的不同可能是由于位错密度的不同造成的。

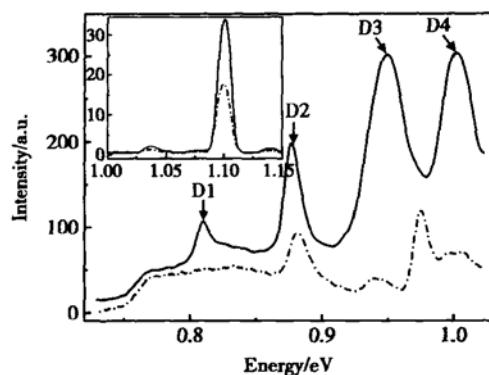


图 2 普通直拉硅单晶中不同密度位错的光致发光光谱 图中点划线和实线分别为样品 CZ1 和 CZ2 的位错光谱; 插图则为二者的激子光谱。

Fig. 2 PL spectra in the D band region of CZ1 (dash dot line) and CZ2 (solid line) samples with different density of dislocations In the inset the excitonic emission region is displayed.

3.3 含氮直拉硅单晶中位错的光致发光光谱

图 3 为含氮直拉硅单晶样品 NCZ1 和 NCZ2 在位错发光范围的光致发光光谱和样品在激子激发范围的光谱。样品 NCZ1 和 NCZ2 的位错光谱中均有 D2, D3 和 D4 峰,但是 NCZ2 的发光峰强度均高于 NCZ1。此外,与普通直拉硅单晶中原生位错密度较低时相同,含氮硅单晶中原生位错的光谱在 D1 峰附近均出现了一较宽的谱峰。尤其是样品 NCZ2 中,在 0.830 和 0.780eV 处有两个很明显的发光峰,而样品 NCZ1 在此范围内只表现为一个较宽的谱峰。我们知道,0.830 和 0.780eV 的发光峰是与氧沉淀相对应的。因此可以预见,D1 峰附近出现的宽的谱峰很可能是与氧沉淀相关的。

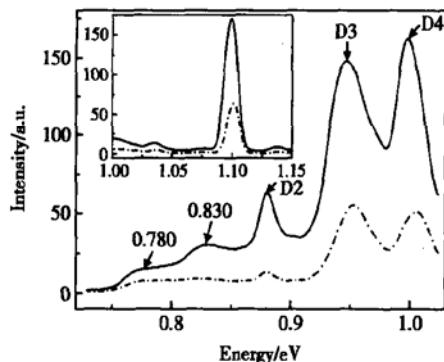


图 3 含氮直拉硅单晶中不同密度位错的光致发光谱 图中划线和实线分别为样品 NCZ1 和 NCZ2 的位错光谱;插图则为二者的激子光谱。

Fig. 3 PL spectra in the D band region of NCZ1 (dash dot line) and NCZ 2 (solid line) samples with different densities of dislocations In the inset the excitonic emission region is displayed.

4 讨论

一般而言,硅单晶中位错的密度对其发光峰的半高宽和强度有很大的影响,随着位错密度的增加,位错的发光峰强度也会相应增加^[20]。从图 2 和图 3 也可以看出不论是含氮还是普通直拉硅单晶,位错密度较高的样品其位错发光峰的强度也较强。此外,从图中还可以发现,实验中 D1 发光峰只出现在普通直拉硅单晶位错密度高于 10^7 cm^{-2} 的样品中,在其他样品中均未出现。事实上,硅中位错 D1 发光峰来源于位错的相互纠结或相互作用,因此只有在位错密度高于 10^7 cm^{-2} 时它才会出现。而样品 CZ1 和

NCZ1 由于所含位错的密度均较低,因此它们的发光光谱中没有 D1 峰出现。但是,在含氮硅单晶样品 NCZ2 中,即使位错密度高于 10^7 cm^{-2} ,D1 发光峰也未出现,相应的却出现了与氧沉淀相对应的两个发光峰。因此,在高密度位错样品中,D1 发光峰的消失很可能与氧或氧沉淀与位错的相互作用有关。

事实上,位错密度较低的含氮硅单晶样品 NCZ1 中也有相应氧沉淀的发光峰。图 4 是对 NCZ1 样品在位错发光范围的光谱进行的拟合,图中实线为实验所得光谱,虚线为拟合曲线。可见,在 D1 发光峰附近(0.75~0.85eV)的较宽的发光峰是由 0.780 和 0.830eV 两个峰叠加而成的。这与在 NCZ2 中出现的与氧沉淀相关的峰是一致的。可见,在含氮硅单晶中存在着较多的氧沉淀。事实上,在普通直拉硅单晶中也存在氧沉淀,图 2 的两条光谱中在 0.780eV 处也可以看到有明显的峰肩存在,这也是氧沉淀造成的。

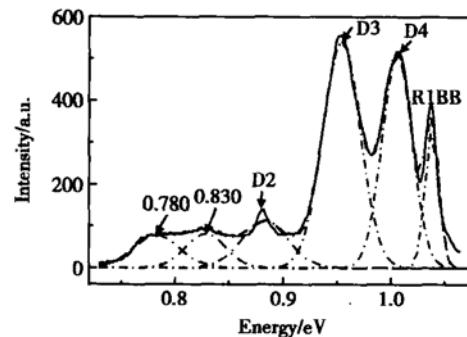


图 4 样品 NCZ2 在位错发光范围的拟合分峰谱图 图中实线为实验谱线。

Fig. 4 Deconvolution into Gaussian curves of the D band for the NCZ2 sample Full curve in solid line is the experimental spectrum.

但是,通常情况下直拉硅单晶中仅仅由于热历史而产生的原生氧沉淀的数量极少,基本上不会对位错的发光产生影响。而在实验中可以看到,氧沉淀确实对位错的发光光谱产生了很大的影响。这是由于实验所用的样品是在晶体生长过程中引入的位错而造成的。晶体生长过程中一旦有位错生成,位错将很快发生滑移并增殖,而位错的移动则会加速氧原子聚集的速度。因此,晶体生长过程中产生位错的样品的氧沉淀数量相比于单纯由于热历史产生氧沉淀的样品会有大量的增加。因此,在 CZ1 和 CZ2 样品中会在 0.780eV 处出现与氧沉淀相关的发光峰。对于含氮硅单晶,由于氮原子的存在也会起到促进氧

沉淀生成的作用^[21],因此,在氮原子和位错的综合作用下,单晶中会产生更多的氧沉淀。这些氧沉淀的生成也使得含氮硅单晶样品的光谱有了相应的变化。首先,在位错密度较低的含氮硅单晶样品 NCZ1 中,由于相对于 NCZ2 位错密度要低很多,生成的氧沉淀的数量也相应少于 NCZ2 中的,因此在 0.75~0.85eV 范围内出现了由 0.780 和 0.830eV 两个峰叠加而成的一个较宽的谱峰。而在 NCZ2 样品中,由于高密度的位错和氮原子的存在,氧沉淀的数量要远远高于其他几个样品,使得光谱中出现了明显的与氧沉淀相对应的发光峰。此外,由于大量氧沉淀的存在,对位错的发光中心,尤其是 D1 发光中心的形成会产生影响,从而使得位错的 D1 发光峰在高密度位错和氧沉淀的 NCZ2 样品中“消失”。

同样,在位错密度相同的情况下,含氮硅单晶中位错的发光强度要低于普通直拉硅单晶的原因也可能是由于较多的氧沉淀的存在造成的。

5 结论

通过低温光致发光光谱研究了硅单晶生长过程引入的位错的发光特性。发现普通直拉硅单晶生长过程中引入的较高密度的位错和由高温塑性变形引入的位错一样都存在典型的 D1~D4 光致发光峰。但是,当位错密度较低和单晶中存在氮原子时,D1 发光峰则会由于氧沉淀的存在而消失;同时,在 D1 发光峰附近会有与氧沉淀相对应的峰存在。硅单晶位错生成过程中会加速氧沉淀的生成,氮杂质的存在则导致更多的氧沉淀生成。

参考文献

- [1] Zheng B, Michel J, Ren F, et al. Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda = 1.54\mu\text{m}$ from an erbium-doped silicon light-emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2842
- [2] Kimerling L C, Kolenbrander K D, Michel J, et al. Light emission from silicon. *Solid State Phys*, 1997, 50: 333
- [3] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 2000, 408: 440
- [4] Kveder V V, Steinman E A, Shevchenko S A, et al. Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon. *Phys Rev B*, 1995, 51: 10520
- [5] Sveinbjornsson E O, Weber J. Room temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2686
- [6] Ng W L, Lourenco M A, Homewood K P, et al. An efficient room-temperature silicon-based light emitting diode. *Nature*, 2001, 410: 192
- [7] Drozdov N A, Patrin A A, Tkachev V D. On the nature of the dislocation luminescence in silicon. *Phys Status Solidi B*, 1977, 83: K137
- [8] Drozdov N A, Patrin A A, Tkachev V D. Recombination radiation on dislocations in silicon. *JEPT Lett*, 1976, 23: 597
- [9] Drozdov N A, Patrin A A, Tkachev V D. Modification of the dislocation luminescence spectrum by oxygen atmospheres in silicon. *Phys Status Solidi A*, 1981, 64: K63
- [10] Suezawa M, Sumino K. The nature of photoluminescence from plastically deformed silicon. *Phys Status Solidi A*, 1983, 78: 639
- [11] Higgs V, Lightowlers E C, Fitzgerald E A, et al. Characterization of compositionally graded Si_{1-x}Ge_x alloy layers by photoluminescence spectroscopy and by cathodoluminescence spectroscopy and imaging. *J Appl Phys*, 1993, 73: 1952
- [12] Steinman E A, Grimmers H G. Dislocation-related luminescence properties of silicon. *Semicond Sci Technol*, 1998, 13: 124
- [13] Pizzini S, Guzzi M, Grilli E, et al. The photoluminescence emission in the 0.7~0.9eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon. *J Phys: Condens Matter*, 2000, 12: 10131
- [14] Suezawa M, Sasaki Y, Sumino K. Dependence of photoluminescence on temperature in dislocated silicon crystals. *Phys Status Solidi A*, 1983, 79: 173
- [15] Isotov A N, Steinman E A. Reconstruction of optical dislocation centers under the action of shear stresses. *Phys Status Solidi A*, 1987, 104: 777
- [16] Steinman E A, Kveder V V, Vdovin V I, et al. The origin and efficiency of dislocation luminescence in Si and its possible application in optoelectronics. *Solid State Phenomen*, 1999, 69~70: 23
- [17] Shevchenko S A, Izotov A N. Dislocation-induced photoluminescence in silicon crystals of various impurity composition. *Phys Solid State*, 2003, 45: 248
- [18] Pizzini S, Guzzi M, Leoni E, et al. About the D1 and D2 dislocation luminescence and its correlation with oxygen segregation. *Phys Status Solidi B*, 2000, 222: 141
- [19] Binetti S, Pizzini S, Leoni E, et al. Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92: 2437
- [20] Tajima M, Tokita M, Warashina M. Photoluminescence due to oxygen precipitates distinguished from the D lines in annealed Si. *Mater Sci Forum*, 1995, 196~201: 1749
- [21] Yang Deren, Yao Hongnian, Que Duanlin. Oxygen precipitation in nitrogen-doped silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, 15: 421(in Chinese) [杨德仁, 姚鸿年, 阙端麟. 微氮硅单晶中氧含量. *半导体学报*, 1994, 15: 421]

Photoluminescence of Dislocations in Czochralski Silicon Induced During Crystal Growth^{*}

Li Dongsheng¹, Yang Deren¹ and S. Pizzini²

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Department of Material Science, University of Picocca, Milan, Italy)

Abstract: The optical property of dislocations in Czochralski (CZ) silicon induced during crystal growth is investigated with low temperature photoluminescence. It is found that the dislocations in nitrogen-free CZ silicon are present with typical D1~D4 bands of dislocation when the dislocation density attained to 10^7 cm^{-2} . However, when the dislocation density is low, there is a broad band at the range of D1 band. As for the nitrogen-doped CZ silicon, it is found that there is a broad band at the range of 0.75~0.85eV, irrespective of the dislocation density. It is concluded that the optical property of dislocations induced during crystal growth is related to the rate of oxygen clustering accelerated by the movement of dislocations and the present of nitrogen atoms.

Key words: dislocation; oxygen precipitation; photoluminescence

PACC: 6170; 7855; 6170Y

Article ID: 0253-4177(2004)09-1104-05

* Project supported by Foundation of the Chinese Ministry of Education for Returned Scholars and Fund of Sino-Italian Agreement on Scientific and Technological Co-Operation

Li Dongsheng male, was born in 1973, PhD. He is mainly working on the silicon-based optoelectronic material. Email: mselds@zju.edu.cn

Received 14 September 2003, revised manuscript received 25 November 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics