

Терещенко Алексей Николаевич

ДИСЛОКАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В
КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ ПРИМЕСНЫМ
СОСТАВОМ

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт физики
твёрдого тела РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Штейнман Эдуард Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Якимов Евгений Борисович

кандидат физико-математических наук,
Классен Николай Владимирович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физики микроструктур РАН

Защита состоится «___» «_____» 2011г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.100.01 при Учреждении Российской академии
наук Институт физики твёрдого тела РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка,
Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской
академии наук Институт физики твёрдого тела РАН

Автореферат разослан «___» «_____» 2011 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н

© Терещенко А.Н., 2011
© ИФТТ РАН, 2011
© ИПХФ РАН, 2011

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Кремний является основой современной микроэлектроники и такая ситуация будет сохраняться еще длительное время благодаря неограниченным запасам исходного сырья, коммерческой доступности, развитой технологии выращивания кремния и дальнейшей его обработки. Стремительное развитие кремниевой микроэлектроники требует решения новых актуальных задач, связанных с необходимостью внедрения оптоэлектронных компонентов для передачи информации внутри кремниевых чипов. Для этого требуется создание эффективных светоизлучающих элементов, совместимых с технологией производства кремниевых микрочипов. Использование для этой цели A_3B_5 соединений значительно удорожает процесс производства, поэтому в последнее время усилия многих исследователей направлены на поиск возможностей создания светоизлучающих диодов на основе кремния. Сложность состоит в том, что в силу непрямозонности Si излучательная рекомбинация в нем на несколько порядков ниже, чем в прямозонных полупроводниках. Для решения этой проблемы были предложены различные подходы, связанные, например, с введением в кристалл специальных примесей, в которых высока эффективность внутренних переходов (в частности, Er) [1], излучением преципитатов $\beta\text{-FeSi}_2$ в кремниевой матрице [2], формировании в кремнии Ge(Si)/Si наноостровков [3, 4], использованием дислокационной люминесценции (ДЛ) [5] и т.д.

Идея применения ДЛ представляется весьма привлекательной, так как дислокационные центры свечения имеют относительно высокую температурную стабильность, а энергия излучения центров, ответственных за длинноволновую часть люминесценции, совпадает с окном наибольшей прозрачности волоконной оптики и находится в области прозрачности кремния. Кроме того, центры дислокационной люминесценции чрезвычайно устойчивы к термической обработке образцов, вследствие чего они практически не подвержены деградации. Важно заметить, что к настоящему моменту удалось изготовить кремниевые светодиоды с внешней квантовой эффективностью 0.1% при комнатной температуре [5], что подтверждает реальную возможность создания излучателей на основе кремния.

Дислокации, в свою очередь, способны эффективно геттерировать различные примеси из объема кристалла, что может привести к образованию на дислокациях дополнительных каналов рекомбинации носителей заряда, и, как следствие, к снижению интенсивности ДЛ. Поэтому, с одной стороны, возникает необходимость исследования степени и механизмов влияния примесей на ДЛ. С другой стороны, известно, что вклад примесей не ограничивается одним лишь воздействием на интенсивность люминесценции, а имеет место влияние примесного состава образца на форму и спектральное положение некоторых линий ДЛ. Это указывает на более сложное

взаимодействие примеси и излучающих дислокационных центров, которое может заключаться как во вхождении атомов какой-либо примеси в состав этих центров, так и в формировании комплексов «дислокация – примесь», в которых взаимная конфигурация дефектов определяет энергию оптических переходов. С этой точки зрения исследование особенностей ДЛ в кремнии в зависимости от его примесного состава может дать дополнительную информацию о природе центров, ответственных за длинноволновую часть ДЛ, которая к настоящему моменту до конца не ясна. Последнее обстоятельство является причиной того, что на данный момент весьма сложно оптимизировать процесс генерации данных центров.

Таким образом, исследования ДЛ в кремнии с различным примесным составом являются в настоящее время весьма актуальными как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в плане практического применения ДЛ.

Стоит заметить, что проблема влияния примесей на дислокационные состояния кремния состоит из двух основных частей: влияние электрически активных примесей, связанное с кулоновским потенциалом заряженной дислокации, и влияние примесей, связанное с эффектом их собирания в деформационном поле дислокаций. Эти обстоятельства и определили выбор исследуемой примеси: для решения первой задачи был исследован широкий набор образцов с разным типом и уровнем легирования, причем в случае с кремнием n-типа использовались доноры различной химической природы. В рамках второй задачи было изучено влияние меди на центры ДЛ в кремнии. Выбор меди не случаен, так как из всех переходных металлов, медь в кремнии имеет самый высокий коэффициент диффузии и растворимость, что определяет высокую вероятность ее неумышленного введения в кремний в процессе изготовления приборов на его основе. Учитывая способность меди активно взаимодействовать с дислокациями, оказывая сильное влияние на их рекомбинационную активность, вопрос о влиянии меди на центры, ответственные за ДЛ в кремнии, является весьма актуальным.

Кроме перечисленных примесей большое внимание в данной работе также уделено кислороду. Это связано с несколькими причинами: во-первых, монокристаллы кремния для микроэлектроники в основном выращивают по методу Чохральского, что означает присутствие в таком кремнии большого количества кислорода (до 10^{18} см⁻³). К настоящему времени установлено, что кислород оказывает сильное влияние на ширину и положение длинноволновых компонент ДЛ. Во-вторых, в микроэлектронной промышленности широко применяется процесс внутреннего геттерирования кремниевых пластин, протекающий при росте кислородных преципитатов. Заметим, что этот процесс на более поздних стадиях приводит к образованию дислокаций вокруг растущих частиц SiO₂. Последнее весьма интересно с точки зрения нахождения технологичного пути введения дислокаций, так как их генерация с помощью пластической деформации оправдана в исследовательской работе, но не может быть использовано в промышленности. Поэтому определенная часть данной

работы посвящена исследованию излучательных свойств дислокаций, возникающих при росте кислородных преципитатов в кремнии.

Основные цели работы:

1. Исследование излучательных свойств дислокаций, возникающих при росте кислородных преципитатов в кремнии.
2. Исследование степени и механизмов влияния примеси меди на центры ДЛ в кремнии.
3. Изучение особенностей ДЛ в кремнии с различным типом и уровнем легирования электрически активными примесями.
4. Исследование кинетики спада ДЛ в различных областях спектра в зависимости от примесного состояния дислокаций.
5. Уточнение на основе полученных данных модели излучательной рекомбинации на дислокациях.

Научную новизну составляют следующие положения, выносимые на защиту:

1. Впервые проведено исследование излучательных свойств дефектов, образующихся в процессе преципитации кислорода в кремнии. Установлено, что источником возникающего и трансформирующегося в течение этого процесса спектра люминесценции в интервале энергии 0.75 – 0.9 эВ являются дислокации, испущенные из преципитатов. Показано, что в расчете на единицу длины излучательная эффективность дислокаций при их генерации из преципитатов кислорода почти на два порядка выше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией образца.
2. Обнаружен новый механизм гашения ДЛ примесью меди, заключающийся во влиянии растворенной меди только на центры D1/D2 ДЛ, что приводит к снижению интенсивности соответствующих линий. Данный механизм реализуется даже при комнатной температуре и особенно эффективен при малых концентрациях меди.
3. Обнаружено, что полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами, которая наблюдается при уровне легирования кремния мелкими донорами $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ или акцепторами $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2.
4. Установлено, что независимо от химической природы мелких доноров (Sb, P, As, Bi), увеличение их концентрации в кремнии приводит к уменьшению интенсивности полос D1/D2 как в абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы D4.

5. Обнаружен и изучен эффект аномальной температурной зависимости положения максимумов линий ДЛ D1 и D2, заключающийся в их высокоэнергетическом сдвиге при повышении температуры. Установлено, что эффект наблюдается только для донорной примеси и носит пороговый (по температуре) характер, причем температура начала сдвига увеличивается с увеличением энергии ионизации соответствующего донора. Показано, что высокоэнергетический сдвиг линий D1/D2 наблюдается только для образцов с уровнем легирования донорами $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$, при этом величина температурного сдвига увеличивается с ростом концентрации доноров.

6. Установлено, что независимо от примесного состава образца, линии люминесценции, составляющие полосу D1, имеют одинаковую кинетику спада интенсивностей с течением времени. В свою очередь, постоянные времени спада линий D4, D1 и D2 различны и всегда подчиняются неравенству $t_{D4} < t_{D1} < t_{D2}$.

7. Предложена модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90° и 30° частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90° частичной дислокации.

Практическая значимость работы

Полученные в работе результаты показывают, что генерация дислокаций при росте кислородных преципитатов может быть рассмотрена как альтернативный и конкурентоспособный способ изготовления излучающих структур на кремнии, что важно для дальнейшего развития кремниевой микроэлектроники путем использования внутри чипов различных оптоэлектронных компонентов.

Проведенные исследования влияния меди на ДЛ позволяют сделать практические рекомендации по уменьшению отрицательного влияния этой примеси на интенсивность дислокационного излучения. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в общей проблеме взаимодействия металлических примесей с дислокациями.

Обнаруженный аномальный сдвиг полос ДЛ при повышении температуры образца позволяет менять положение максимума интенсивности дислокационного излучения при комнатной температуре, изменяя легирование кремния, что может быть использовано для управления длиной волны создаваемых излучателей.

Полученные в работе данные об уменьшении интенсивности длинноволновой части ДЛ при увеличении концентрации мелких доноров позволяют повысить квантовый выход дислокационного излучения, используя подходящее легирование исходных образцов.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке задач исследований, выполнении

экспериментов, обсуждении полученных результатов и их подготовке к публикации.

Апробация работы и публикации:

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях:

Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (Giens, France, 2005), Extended Defects in Semiconductors (Halle, Germany, 2006), Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (Erich, Italy, 2007), Extended Defects in Semiconductors (Poitiers, France, 2008), Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (Berlin, Germany, 2009), Extended Defects in Semiconductors (Brighton, UK, 2010), Вторая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, Россия, 2004), Третья Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, Россия, 2005), Нанофизика и электроника (Нижний Новгород, Россия, 2006), XXI Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2006), Нанофизика и электроника (Нижний Новгород, Россия, 2008), V Международная конференция и IV школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний-2008”, (Черноголовка, Россия, 2008), Шестая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, Россия, 2008), VI Международная конференция и V школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний-2009”, (Новосибирск, Россия, 2009), Седьмая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (Черноголовка, Россия, 2009), Вторые Московские чтения по проблемам прочности материалов (Черноголовка, Россия, 2011)

Основное содержание работы изложено в 9 статьях в реферируемых научных журналах и 16 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, основных выводов и списка цитируемой литературы из наименований. Объем диссертации составляет _____ страницы, включает _____ рисунков и _____ таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, формулированы цели работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор основных работ, рассмотрение которых дает представление о состоянии проблемы, которой посвящена диссертация.

В первой части главы рассматриваются общие вопросы структурных особенностей дислокаций в Si и их рекомбинационные свойства. Показано, что реальная дислокация в кремнии представляет собой весьма сложный как в геометрическом плане, так и с точки зрения электронного спектра протяженный объект с целым набором дефектов, комбинация и концентрация которых оказывает сильное влияние на различные свойства дислокаций. Одним из наиболее важных таких свойств является рекомбинационная активность дислокаций, на которую, как показано в ряде работ, особенно сильное влияние оказывают примеси переходных металлов. Рассматривается модель, позволяющая количественно описать процессы безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей на декорированной дислокации. Далее в параграфе рассматриваются процедуры геттерирования и пассивации как способы уменьшения рекомбинационной активности центров на дислокации, а также приводятся экспериментальные результаты, показывающие, что эффективность данных методов зависит не только от концентрации и вида примеси, но и от ее состояния на дислокациях.

Во второй части главы кратко рассматриваются вопросы, связанные с дислокационной люминесценцией в кремнии: ее обнаружение, основные особенности. Также приводятся основные направления исследований ДЛ, целью которых было понимание ее природы: пьезоспектроскопия, поляризационные измерения, двухстадийная деформация. Результатом таких исследований явилось четкое разделение линий ДЛ на две группы: D1/D2 и D3/D4, причем было установлено, что последние являются результатом рекомбинации носителей на прямолинейных сегментах 60° дислокаций. В отличие от коротковолновой части спектра ДЛ, к настоящему времени так и не удалось создать какую-либо модель D1/D2 центров, удовлетворительно описывающую большинство экспериментальных результатов. В связи с этим в данном параграфе рассматриваются существующие к настоящему моменту основные предположения о природе D1/D2 центров. В заключение рассматриваются перспективы практического использования ДЛ.

В третьей части главы приводятся результаты исследований влияния различных примесей на ДЛ в кремнии, полученными к началу выполнения данной диссертационной работы. Сначала рассматривается работы по изучению влияния электрически активных примесей (P, В, As и др.), результатом которых было установление независимости ДЛ как от типа проводимости образца, так и от химической природы легирующей примеси. Тем не менее, электрически активные примеси в кремнии существенно снижают интенсивность длинноволновой части ДЛ при концентрациях $> 10^{17}$

см⁻³. Далее в параграфе приводится обзор результатов по влиянию кислорода на спектр ДЛ, заключающийся в уширении линии D1 и ее сдвиге в сторону больших энергий. Затем рассматриваются работы по влиянию некоторых металлических примесей (Cu, Fe, Ni, Ag, Au) на ДЛ, при этом следует заметить, что в этой области исследования даже среди имеющихся немногочисленных данных есть противоречия. Завершается данный параграф обзором существующих на данный момент работ по влиянию водорода на ДЛ, результаты которых, как и в случае металлической примеси, несколько противоречивы.

В четвертой части главы приводится обзор работ, в которых рассмотрены возможные модели излучательной рекомбинации на дислокациях.

В конце главы производится обобщение рассмотренных данных и формулируются основные задачи работы.

Вторая глава касается методических аспектов данной работы. Приведены исходные характеристики образцов кремния, использованных в работе. Описана методика введения дислокаций в образцы с помощью пластической деформации и многоступенчатой термообработки, процесс легирования образцов примесью меди. Перечислены методики, применяемые для качественного и количественного анализа примесного состава образцов. Описана процедура хлорного геттерирования, применяемая в работе для очищения образцов от металлической примеси. Приведена схема экспериментальной установки для измерения фотолюминесценции, ее основные характеристики, описывается процедура проведения измерений.

В третьей главе приведены полученные в работе экспериментальные результаты по исследованию структуры и излучательных свойств дислокаций, возникающих при росте кислородных преципитатов в кремнии, выращенного по методу Чохральского (CzSi).

Вначале рассматриваются типы и люминесценция дефектов, образующихся при многоступенчатых отжигах кристаллов CzSi. Установлено, что образцы, прошедшие только стадии зарождения (отжиг при 650°C) и стабилизации (800°C), на которых основными дефектами являются мелкие сферические и пластинчатые преципитаты SiO₂, не демонстрируют какой-либо дефектной люминесценции. Возникновение люминесценции, представляющей собой широкую бесструктурную полосу в интервале энергии 0.75 – 0.9 эВ, происходит после первых высокотемпературных отжигов при 1000°C. По мере развития кислородных преципитатов происходит одновременный рост и перераспределение спектральной интенсивности этой люминесценции в типичный спектр ДЛ (рис. 1).

Исследование зависимости роста интегральной интенсивности дефектной люминесценции от изменения плотности конкретного типа дефектов показало, что какая-либо корреляция между интенсивностью люминесценции и концентрацией преципитатов без дислокаций отсутствует. В то же время имеется весьма хорошая корреляция между общей плотностью преципитатно - дислокационных конгломератов и интенсивностью люминесценции (рис.2).

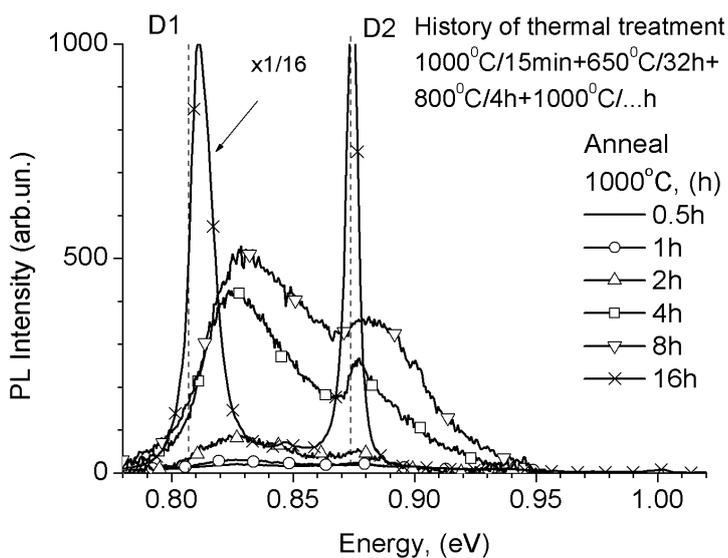


Рис. 1. Спектры ДЛ для образцов с разным временем роста дефектов при 1000°C. Пунктиром указаны стандартные положения линий D1 и D2.

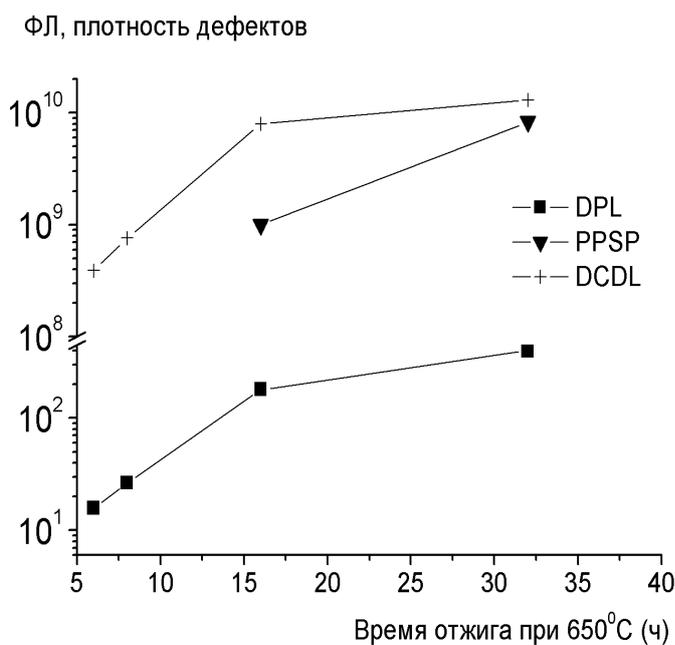


Рис. 2. Сравнение роста интегральной интенсивности дефектной (DPL) люминесценции (отн. единицы) с изменением концентрации дефектов, см^{-3} : PPSP - суммарная концентрация плоских и сферических преципитатов без дислокаций, DCDL – конгломераты преципитатов с дислокациями. Образцы прошли следующую термообработку: 1000°C(15мин)+650°C(6 ... 32ч)+ 800°C(4ч)+ 1000°C(16ч)

Рассмотренные соотношения между плотностью термических дефектов и интенсивностью люминесценции позволили заключить, что источником излучения являются не сами кислородные кластеры, а дислокации, процесс генерации которых начинается при достижении преципитатом неких критических размеров. Дополнительным подтверждением этому служит постепенная трансформация спектра дефектной люминесценции в хорошо известный спектр пластически введенных дислокаций и их совпадение в заключительной фазе роста преципитатов (рис.1).

Далее в главе показано, что увеличение содержания кислорода в образцах приводит к ряду существенных количественных изменений в процессах

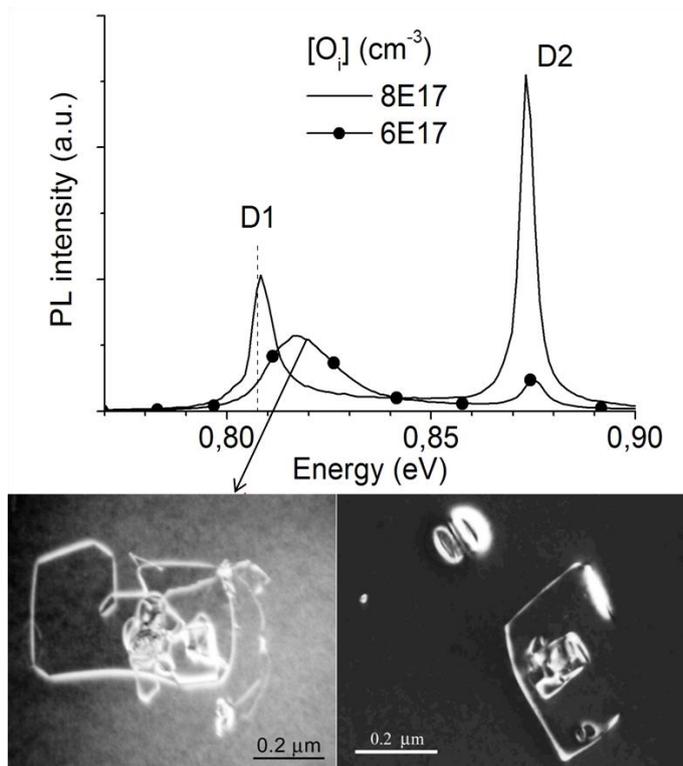


Рис. 3. Спектры ДЛ и изображения ПЭМ для образцов, прошедших одинаковую термообработку, но отличающихся начальным содержанием кислорода.

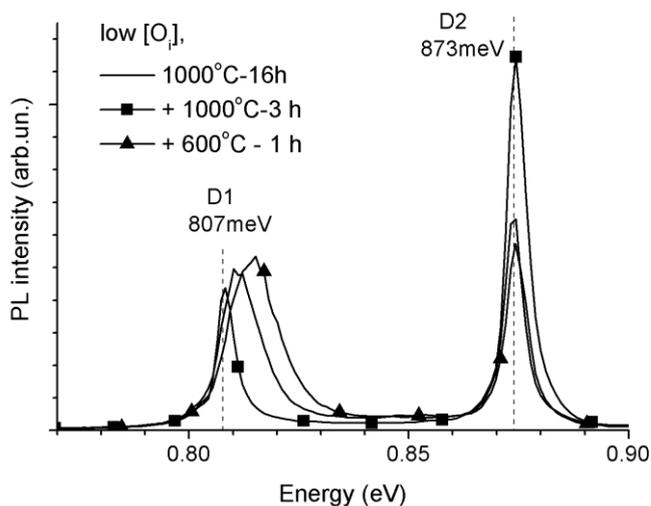


Рис. 4. Противоположный сдвиг максимума линии D1 после добавочных отжигов: - ■ - 1000°C (3ч), - ▲ - 600°C (1ч).

Первоначальная термообработка образца: 1000 °C(15мин)+650 °C(32ч)+800 °C(4ч)+ 1000 °C(16ч)

дефектообразования: фиксируемые электронно-микроскопически дефекты в образцах с более высоким содержанием кислорода появляются при существенно меньших временах нуклеационного и ростового отжигов, а суммарная плотность выявляемых дефектов (при сопоставимых длительностях термообработки) в этих образцах более чем на порядок выше. Полученные зависимости спектров ДЛ от продолжительности и температуры отжигов также аналогичны для образцов с различным содержанием $[O_i]$, однако скорость изменения спектрального распределения интенсивности люминесценции оказалась весьма чувствительной к концентрации кислорода. Для примера на рис. 3 левое и правое изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), демонстрирует относительное сходство типа и размера дефектов. При этом различие в спектральном распределении интенсивности ДЛ является весьма существенным. Положение максимума полосы D1 сильно смещено в высокоэнергетическую сторону для образца с меньшим содержанием $[O_i]$, в то время как в образце с большим содержанием кислорода

спектральное распределение интенсивности ДЛ приближается к распределению ДЛ в пластически деформированных образцах.

Тот факт, что морфология дислокаций не отличается существенным образом в образцах с $[O_i] 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в то

время как спектры ДЛ значительно отличаются, позволяет предположить, что трансформация спектров ДЛ происходит, главным образом, за счет взаимодействия излучающих центров на дислокациях с атомами или кластерами кислорода. Проведенные далее эксперименты подтвердили данное предположение: на рис. 4 видно, что ростовой отжиг в течение 16 часов при 1000°C недостаточен для сдвига линии D1 в ее стандартное положение 807 мэВ. При этом дополнительный отжиг в течение всего 3 часов оказывается достаточным для смещения D1 в эту позицию. С другой стороны, низкотемпературный (600°C) отжиг того же самого образца приводит к уширению и сдвигу этой линии в противоположную (высокоэнергетическую) сторону. Такое поведение D1 можно сравнить с хорошо известным изменением спектрального распределения интенсивности в пластически деформированных образцах после их закалки от высокой температуры и последующего низкотемпературного отжига, приводящего к собиранию кислорода около дислокаций в виде индивидуальных атомов или небольших кластеров.

В заключительном параграфе данной главы на основе полученных экспериментальных данных предлагается следующий вариант формирования центров ДЛ в течение многоступенчатых отжигов Cz Si: источником люминесценции являются дефекты на дислокационных петлях, образовавшихся вокруг кислородных преципитатов. Взаимодействие с окружающей дислокацию кислородной атмосферой приводит к уширению и сдвигу линий длинноволновой ДЛ. Высокотемпературные отжики приводят к перераспределению кислорода на дислокации, что может рассматриваться как «очищение» некоторых частей дислокации от кислородной атмосферы. Естественным следствием этого процесса является уменьшение концентрации мелких кислородных кластеров, которые являлись причиной уширения и смещения полосы D1.

В данном параграфе также показано, что в расчете на единицу длины излучательная эффективность дислокаций при их генерации из преципитатов кислорода почти на два порядка выше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией образца. Таким образом, генерация дислокаций при росте кислородных преципитатов может быть рассмотрена как альтернативный и конкурентоспособный способ изготовления излучающих структур на кремнии.

Четвертая глава посвящена вопросу влияния меди на ДЛ в кремнии. Показано, что с увеличением содержания этой примеси в образцах происходит более-менее монотонное гашение интенсивности длинноволновых линий ДЛ, в то время как гашение интенсивности краевой экситонной люминесценции (ВЕ ТО) демонстрирует явный пороговый характер. Привлечение электростатической модели процесса образования медных преципитатов в кремнии [6], исследование зависимости характера гашения ВЕ ТО от типа проводимости образца, а также анализ полученных нами данных ПЭМ позволило сделать вывод, что пороговый характер гашения интенсивности ВЕ ТО связан с образованием преципитатов меди в объеме образца.

Исследование зависимости поведения ДЛ легированных медью образцов от их термической обработки показало, что в случае быстрого охлаждения (заковки) образцов происходит гашение интенсивности длинноволновой части ДЛ в течение последующей выдержки образцов при комнатной температуре (рис.5). Причем, как видно из вставки к данному рисунку, линия D4, в отличие от D1/D2, даже несколько возросла после выдержки закаленного образца при T_{room} .

Аналогичное поведение линий ДЛ наблюдается и при отжигах закаленного образца с медью (рис. 6).

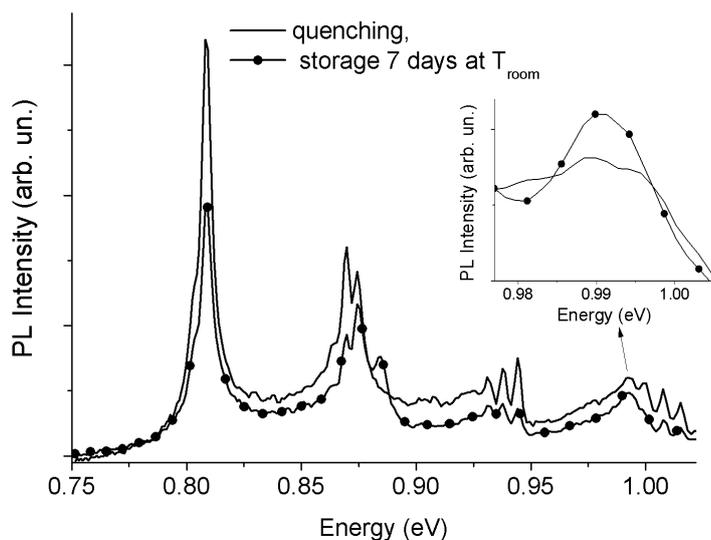


Рис. 5. Гашение ДЛ после выдержки при комнатной температуре закаленного образца с содержанием меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. На вставке показан результат данной процедуры для линии D4 после вычета спектра медной люминесценции.

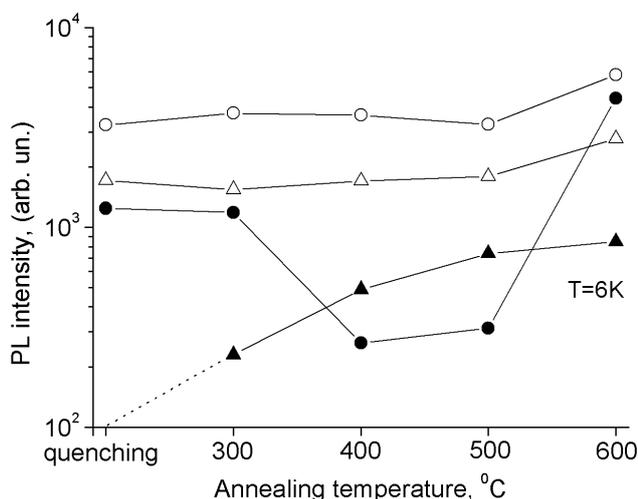


Рис. 6. Сравнение поведения интенсивностей линий D1 и D4 в течение изохронных отжигов закаленного образца: -●- D1 и -▲- D4, образец с медью; -○- D1 и -△- D4, после хлорного геттерирования.

Исследование зависимости степени гашения ДЛ (как результат выдержки закаленных образцов при T_{room}) от концентрации меди в образце показало, что с увеличением содержания меди степень гашения линий D1/D2 уменьшается (рис. 7).

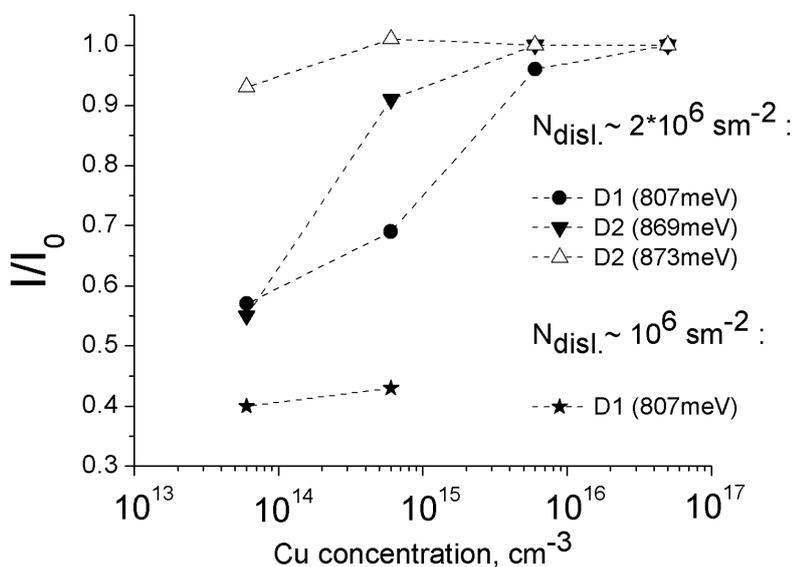


Рис. 7. Зависимость степени гашения линий D1 и D2 от содержания меди в образце;

I - амплитуда линии после выдержки образцов при T_{room} в течение 7 суток;

I_0 - амплитуда линии сразу после закалки;

Плотность дислокаций в данной области кристалла $\sim 2 \times 10^6 cm^{-2}$.

Дополнительно приведены данные для линии D1 в области образца с плотностью дислокаций $\sim 10^6 cm^{-2}$.

В то же время на одном и том же образце с уменьшением плотности дислокаций степень гашения ДЛ возрастает (на рис. 7 также приведены данные для линии D1 в области образца с плотностью дислокаций $\sim 10^6 cm^{-2}$). На основании данных ПЭМ и особенностей гашения ВЕ ТО было определено, что в образцах, демонстрирующих максимальную степень гашения ДЛ в результате их выдержки при T_{room} , медь после закалки находится преимущественно в растворенном виде. Таким образом, был сделан вывод о влиянии растворенной меди на центры D1/D2 ДЛ, приводящем к гашению интенсивности соответствующих линий. При этом существенно, что наблюдается различие в степени гашения как между отдельными полосами ДЛ, так и между компонентами одной полосы (рис.7).

Противоположная ситуация складывается в образцах, в которых сформировались медные преципитаты (т.е. с концентрациями меди 6×10^{15} и $5 \times 10^{16} cm^{-3}$). На рис. 8 представлено изображение ПЭМ дислокационной части образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} cm^{-3}$, где в результате закалки образовалось $\sim 5 \times 10^{14} cm^{-3}$ преципитатов меди. В этом случае образовавшиеся в объеме преципитаты и сопутствующие им дефекты служат основными стоками для оставшейся растворенной меди, что значительно снижает вероятность атому меди дойти до дислокации и повлиять на центры ДЛ.

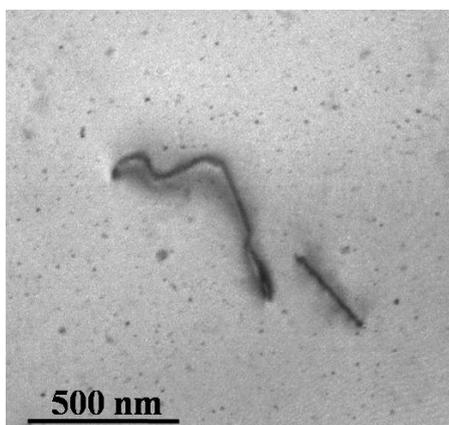


Рис. 8. Изображение ПЭМ дислокационной части закаленного образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, полученные в данной главе экспериментальные данные указывают на то, что в результате выдержки закаленных образцов при T_{room} или на начальных этапах низкотемпературных отжигов имеет место избирательное воздействие атомов меди на дислокационные центры свечения D1/D2, приводящее к их частичной пассивации. При этом следует говорить о взаимодействии индивидуальных атомов меди с центрами ДЛ, так как именно растворенная медь подвижна при комнатной температуре.

Пятая глава посвящена исследованию особенностей дислокационной люминесценции в кремнии, содержащем различные концентрации как донорных (P, As, Sb, Bi), так и акцепторной (B) примесей.

Установлено, что независимо от химической природы мелких доноров (Sb, P, As, Bi), увеличение их концентрации приводит к уменьшению интенсивности полос D1/D2 как в абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы D4 (рис.9). Сравнение поведения этих линий с полосой D4 позволило сделать вывод о существенной роли Оже рекомбинации с участием электронов, локализованных на донорах.

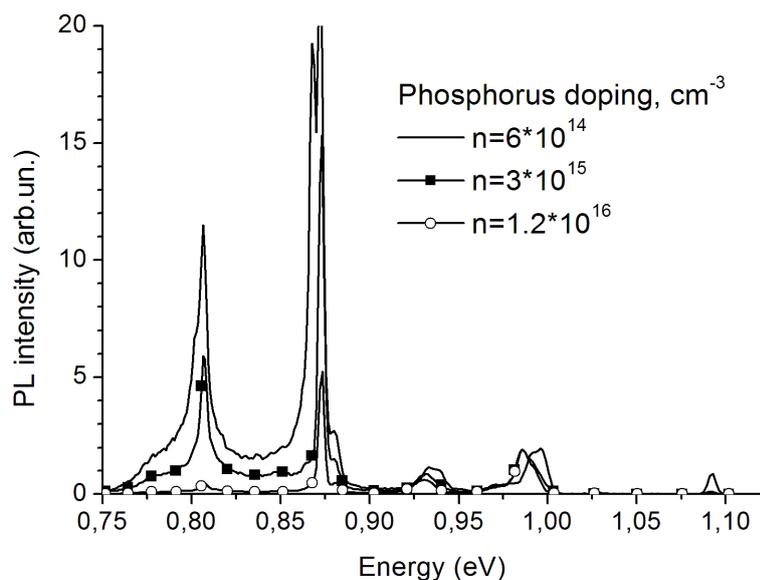


Рис. 9. Спектры ДФЛ образцов с различным уровнем легирования фосфором. Спектры нормированы на интенсивность линии D4.

Обнаружена зависимость тонкой структуры полос D1 и D2 ДЛ от типа и уровня легирования кремния: при содержании мелких доноров $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ или

акцепторов $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2. Показано также, что тип проводимости образца влияет и на спектральное положение линий ДЛ: в образцах р-типа максимумы полос D1/D2 сдвинуты по сравнению с n-типом в длинноволновую область, в то время как линия D4, наоборот, смещена в коротковолновую область (рис.10).

Исследование температурного поведения линий ДЛ в образцах с различным типом и уровнем легирования показало, что во всех типах образцов (как с донорной, так и с акцепторной примесью) положение максимума полосы D4 испытывает синий сдвиг в температурном интервале 4 – 50К независимо от уровня легирования.

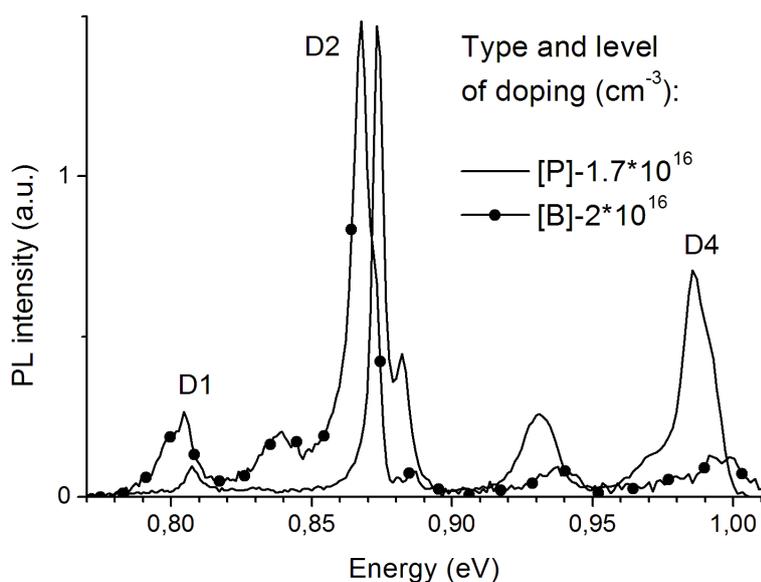


Рис. 10. Спектры ДФЛ образцов с различным типом проводимости. Плотность дислокаций в образце р-типа вдвое меньше, чем в образце n-типа.

В противоположность линии D4, температурная зависимость положения максимумов полос D1/D2 чувствительна как к уровню легирования, так и к типу примеси. Обнаружено, что в образцах с концентрацией доноров $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при повышении температуры наблюдается аномальный высокоэнергетический сдвиг линий D1/D2 (рис.11), причем величина температурного сдвига увеличивается с ростом концентрации доноров (рис.12).

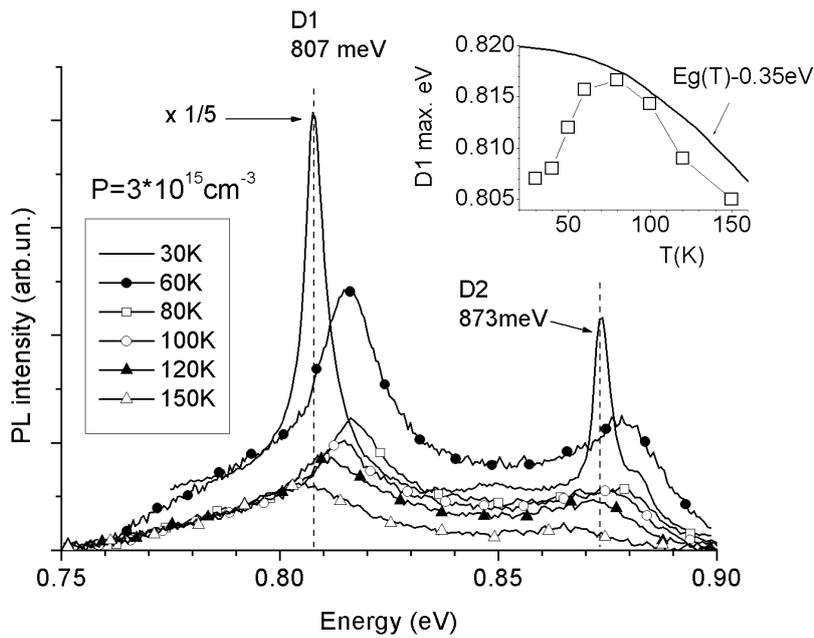


Рис. 11. Температурная зависимость положения полос D1/D2 в образце с содержанием фосфора $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. На вставке приведено сопоставление величины температурного сдвига максимума линии D1 и изменения ширины E_g кремния.

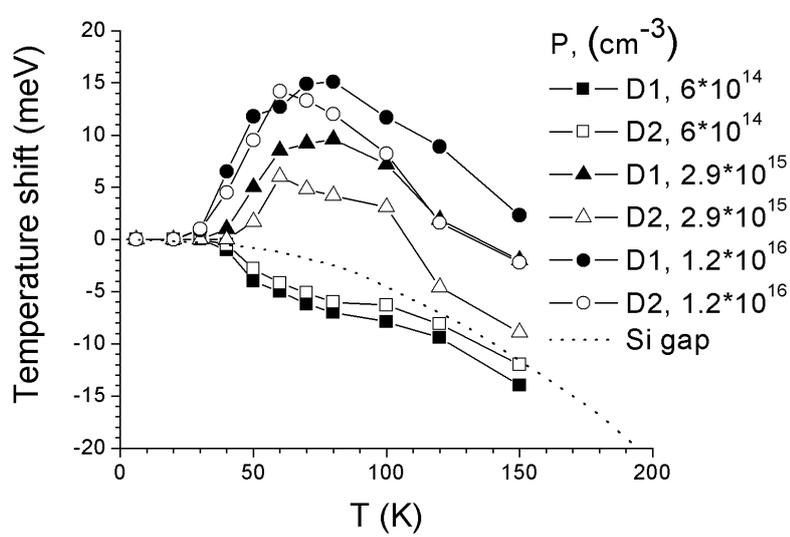


Рис. 12. Температурная зависимость величины сдвига полос D1/D2 для образцов с различным уровнем легирования фосфором (указано на рис.). Пунктирная кривая соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны. За нулевую позицию взято положение линий при низкой температуре.

Установлено, что эффект наблюдается только для донорной примеси и носит пороговый (по температуре) характер, причем температура начала сдвига увеличивается с увеличением энергии ионизации соответствующего донора. На рис.13 видно, что коротковолновый сдвиг D1 раньше всего (уже при 20K) начинается в образцах, легированных сурьмой (энергия ионизации – 39 мэВ), и только при 60K начинается в образцах с висмутом (энергия ионизации - 69

мэВ). Во всех образцах сдвиг полосы D1 достигает максимума при некоторой определенной температуре, которая, как видно из рисунка, также определяется энергией ионизации донорной примеси и увеличивается с ростом последней.

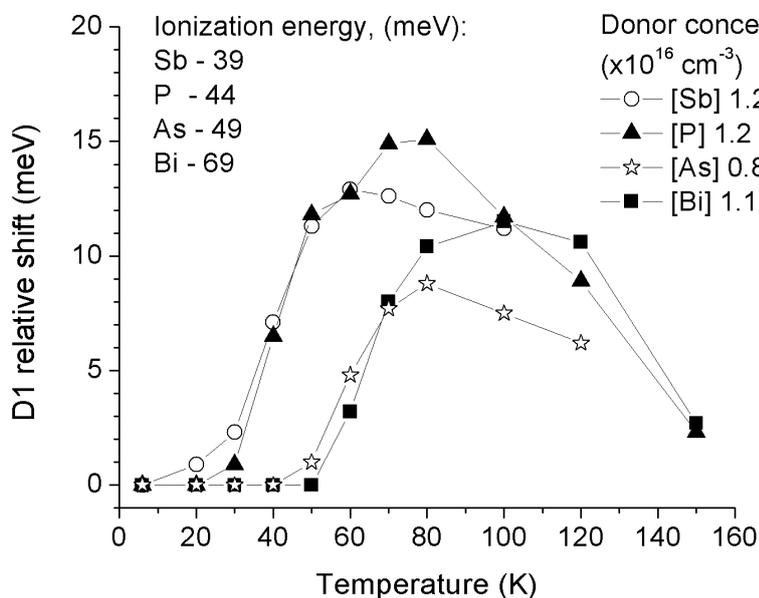


Рис. 13. Сравнение температурного сдвига максимума линии D1 в образцах с близким уровнем легирования различными донорными примесями. На рисунке также указана энергия ионизации данных примесей.

В заключительном параграфе приводится интерпретация экспериментальных результатов, представленных в данной главе. Предполагается, что эффект высокоэнергетического сдвига полос D1/D2 связан с изменением механизма экранирования дислокации. Для объяснения эффекта привлечена модель кулоновского потенциала заряженной дислокации с учетом экранирования свободными электронами.

В шестой главе приводятся результаты исследования динамики спада интенсивностей линий ДЛ с течением времени в образцах с различным примесным составом. Используя образцы с различным содержанием кислорода, и применяя специальные термообработки (геттерирование, отжиги, закалки), мы получали образцы с различным примесным состоянием дислокаций и различным спектральным распределением интенсивности ДЛ. На рис. 14 показана область D1 ДЛ исследованных образцов.

Временные измерения были выполнены на каждом образце в различных областях спектра ДЛ: линиях D1, D2, D4. В области полосы D1 спад ФЛ был измерен для трех различных энергий: собственно D1 (807 мэВ), низкоэнергетического плеча (780 мэВ) и высокоэнергетической полосы (814 мэВ). Последняя полоса может иметь положение максимума вплоть до 845 мэВ, что зависит от термических условий деформации и последующих отжигов.

Обычно спад ДЛ можно достаточно хорошо описать двумя экспонентами. На рисунке 15 показан пример такой подгонки для линии D1 в образце b2-1. Короткая постоянная времени составляет величину порядка 6×10^{-6} с.

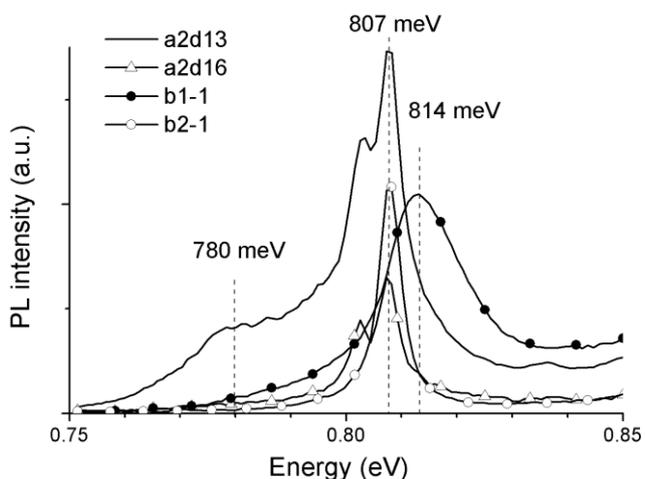


Рис. 14. Вид спектров ДЛ исследуемых образцов в области полосы D1.

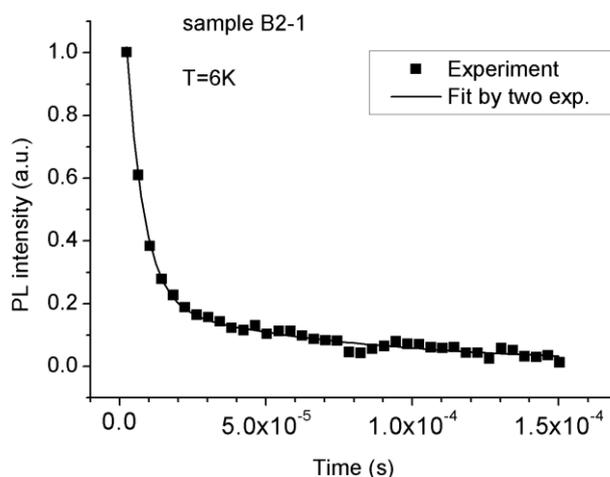


Рис. 15. Подгонка кривой спада интенсивности линии D1 двумя экспонентами:

$$y = y_0 + A1 \exp(-x/t_1) + A2 \exp(-x/t_2) \text{ с } y_0 = 0.006, A1 = 1.226, t_1 = 5.928 \times 10^{-6} \pm 1.13 \times 10^{-7}, A2 = 0.2, t_2 = 7 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-6}.$$

Для одних и тех же линий спектра ДЛ в разных образцах наблюдалось некоторое распределение постоянных времени, но в пределах одного образца мы всегда получали следующую последовательность:

$$t_{D4} < t_{D1} < t_{D2},$$

где t_{D4} , t_{D1} и t_{D2} означают короткую постоянную времени для линий D4, D1 и D2. Полученное соотношение выполняется для образцов с различным примесным составом и характеризует, таким образом, собственное свойство дислокации. На рисунке 16 такое различие показано для образца b1-1.

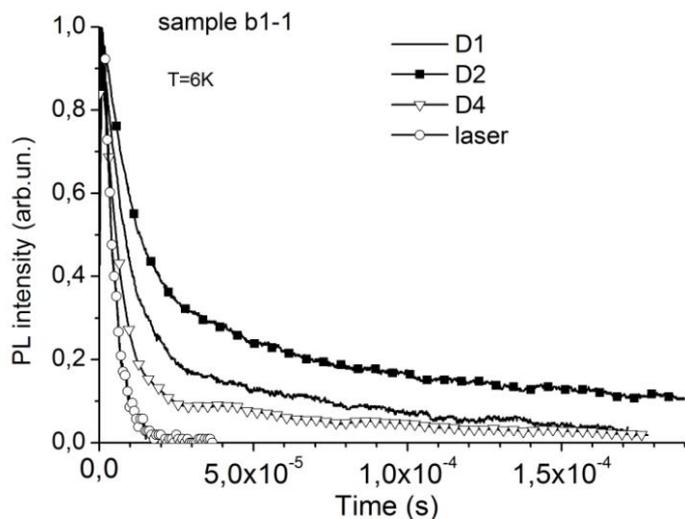


Рис. 16. Спад интенсивности линий D1, D2, D4 ДЛ с течением времени. Кривая, приведенная для лазера, иллюстрирует время отклика системы.

Важно также заметить, что полоса D1, состоящая фактически из семейства линий, демонстрирует во всем спектре одинаковое время спада.

В заключительной части параграфа на основе полученных в работе данных предложена модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90^0 и 30^0 частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90^0 частичной дислокации. Предложенная модель хорошо согласуется с наблюдаемыми временными характеристиками, а также с предложенной ранее моделью донорно-акцепторной рекомбинации [7], объясняющей появление дополнительных полос в области полосы D1 ДЛ.

В заключении суммируются результаты проведенных исследований.

Основные результаты работы

1. Показано, что в процессе преципитации кислорода в Cz Si в интервале энергии 0.75 – 0.9 эВ возникает спектр люминесценции, представляющий собой широкую бесструктурную полосу. По мере развития кислородных преципитатов происходит одновременный рост и перераспределение спектральной интенсивности этой люминесценции в типичный спектр ДЛ. Скорость такого перераспределения сильно возрастает даже при незначительном увеличении концентрации кислорода в кристалле. Установлено, что источником наблюдаемой люминесценции являются дислокации, испущенные из преципитатов. Предполагается, что наблюдаемая трансформация спектров ДЛ связана с изменением состояния кислорода на дислокациях.
Показано, что в расчете на единицу длины излучательная эффективность дислокаций при их генерации из преципитатов кислорода почти на два порядка выше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией образца.
2. Впервые установлено, что наряду с известным механизмом гашения ДЛ примесью меди за счет образования медных преципитатов в объеме кристалла и на дислокациях, существует и другой механизм, обусловленный влиянием растворенной меди только на центры D1/D2 ДЛ, что приводит к снижению интенсивности соответствующих линий. Вклад этого механизма определяется концентрацией растворенных атомов меди и может иметь место даже при комнатной температуре. Особенностью данного механизма является значительная эффективность при малых концентрациях меди. Предполагается, что происходит взаимодействие индивидуальных атомов меди с глубокими дислокационными центрами D1/D2, в результате чего пассивируется рекомбинационная активность этих центров.
3. Обнаружено, что полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами, которая наблюдается при уровне легирования кремния мелкими донорами $<$

10^{15} см^{-3} или акцепторами $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2.

4. Установлено, что независимо от химической природы мелких доноров (Sb, P, As, Bi), увеличение их концентрации приводит к уменьшению интенсивности полос D1/D2 как в абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы D4. Сравнение поведения этих линий с полосой D4 позволило сделать вывод о существенной роли Оже рекомбинации с участием электронов, локализованных на донорах.
5. Обнаружен и изучен эффект аномальной температурной зависимости положения максимумов линий ДЛ D1 и D2, заключающийся в их высокоэнергетическом сдвиге при повышении температуры. Установлено, что данный эффект наблюдается только для донорной примеси и носит пороговый (по температуре) характер, причем температура начала сдвига увеличивается с увеличением энергии ионизации соответствующего донора. Показано, что высокоэнергетический сдвиг линий D1/D2 наблюдается только для образцов с уровнем легирования донорами $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Величина температурного сдвига увеличивается с ростом концентрации доноров. Указанные данные позволили сделать вывод о доминирующей роли свободных электронов, которая, предположительно, связана с эффектом экранирования локализованных дислокационных состояний.
6. При исследовании динамики спада интенсивностей линий ДЛ с течением времени в образцах с различным примесным составом установлено, что полоса D1, состоящая фактически из семейства линий, демонстрирует во всем спектре одинаковое время спада. В свою очередь, постоянные времени спада линий D4, D1 и D2 различны и всегда подчиняются неравенству $t_{D4} < t_{D1} < t_{D2}$. Полученное соотношение выполняется для образцов с различным примесным составом и характеризует, таким образом, собственное свойство дислокации.
7. Полученные в работе данные позволили предложить модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90° и 30° частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90° частичной дислокации.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.I. Vdovin, A.Misiuk, "Dislocation related PL of multi-step annealed Cz-Si samples", Solid State Phenomena, 2005, v. 108-109, 773.

2. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.I. Orlov, F.Kirscht, "Fine structure of dislocation-related photoluminescence bands D1 and D2 in Si", *Solid State Phenomena*, 2005, v. 108-109, 767.
3. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, "Influence of Cu contamination on dislocation related luminescence", *Phys.stat.sol.(c)*, 2007, v. 4, №8, 3095.
4. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.Ya. Reznik, R.J. Falster, "The radiative properties of dislocations generated around oxygen precipitates in Si", *Phys.stat.sol. (a)*, 2007, v. 204, №7, 2238.
5. Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, В.Я. Резник, «Структура и излучательные свойства дислокаций, возникающих при росте кислородных преципитатов в кремнии», *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2007, №6, 1.
6. A.N. Tereshchenko, E.A. Steinman, "Peculiarities of dislocation related D1/D2 bands behavior under copper contamination in silicon", *Solid State Phenomena*, 2008, V.131-133, 213.
7. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, N.V. Abrosimov, "The Unusual Temperature Shift of Dislocation Related D1/D2 PL Bands in Donor Doped Silicon", *Solid State Phenomena*, 2008, V.131-133, 607.
8. Steinman E.A., A.J. Kenyon, A.N. Tereshchenko, "Time-resolved measurements of dislocation-related photoluminescence bands in silicon", *Semicond. Sci. Technol.*, 2008, v. 23, 025010.
9. А.Н. Терещенко, Э.А. Штейнман, А.А. Мазилкин, "Влияние меди на центры дислокационной люминесценции в кремнии", *Физика твердого тела*, 2011, т. 53, № 2, 346.

Цитируемая литература:

- [1] A.J. Kenyon, Erbium in silicon // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – V.20. – p.65-84
- [2] S. Schuller, R. Carius, S. Mantl, Optical and structural properties of β -FeSi₂ precipitate layers in silicon // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V.94. – p.207-211
- [3] K. Brunner, Si/Ge nanostructure // *Rep. Prog. Phys.* – 2002. – V.65. – p.27-72
- [4] D.J. Paul, Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // *Semicond. Sci. Technol.* – 2004. – V.19. p. R75-R108.
- [5] V.Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence // *Appl.Phys.Lett.*, - 2004. – V. 84. p. 2106-2108.
- [6] Christoph Flink, Henning Feick, Scott A. McHugo, Winfried Seifert, Henry Hieslmair, Thomas Heiser, Andrei A. Istratov, Eicke R. Weber, Out-Diffusion and Precipitation of Copper in Silicon: An Electrostatic Model, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4900 (2000)
- [7] Steinman E A, Influence of oxygen on the dislocation related luminescence centers in silicon, *Phys. Status Solidi c* 2, 1837 (2005)