

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук**

На правах рукописи

ХОРОШЕВА Мария Анатольевна

**Взаимодействия дислокаций с примесями и дефектами в кремнии и их
влияние на электронные свойства кремния**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

член-корр. РАН,
доктор физико-математических наук,
профессор **Кведер В.В.**

Черноголовка - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. Литературный обзор | 15 |
| 1.1. Структура дислокаций в кремнии | 15 |
| 1.2. Электронные состояния, обусловленные дислокациями в кремнии . | 17 |
| 1.3. Экспериментальные данные о глубоких электронных состояниях на дислокациях по результатам измерений методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)). | 21 |
| 1.4. Взаимодействие примесей переходных металлов с дислокациями . | 26 |
| 1.5. Золото и никель в кремнии | 28 |
| 1.5.1. Диффузия и растворимость | 28 |
| 1.5.2. Электрические свойства атомов золота и никеля в кремнии . . | 29 |
| 1.5.3. Использование диффузии атомов золота для определения распределения и концентрации ростовых дефектов | 30 |
| ГЛАВА 2. Методики экспериментов и приготовления образцов | 31 |
| 2.1. Исходные характеристики образцов, использованных в работе . . | 31 |
| 2.2. Приготовление образцов для исследования распределения и концентрации ростовых вакансионных дефектов | 31 |
| 2.3. Приготовление образцов для деформации | 33 |
| 2.3.1. Образцы с малой плотностью дислокаций ($N_D \leq 10^6 \text{ см}^{-2}$) | 33 |
| 2.3.2. Образцы с большой плотностью дислокаций ($N_D = (1-4) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$) | 36 |
| 2.4. Алюминиевое геттерирование (AlG) | 37 |
| 2.5. Диффузия золота и никеля | 38 |
| 2.6. Приготовление Шоттки-контактов | 38 |
| 2.7. Измерение спектров DLTS | 40 |
| 2.8. Измерение карт диффузионной длины LD неосновных носителей заряда методом измерения тока, наведенного лазерным пучком в диодах Шоттки | 47 |
| 2.9. Компьютерное моделирование процессов диффузии примесей . . | 52 |

| | |
|---|------------|
| ГЛАВА 3. Распределение ростовых дефектов и диффузия никеля как метод детектирования неравновесных ростовых вакансионных дефектов в кремнии | 57 |
| 3.1. Введение | 57 |
| 3.2. Определение вакансионных дефектов стандартным методом: измерение профилей диффузии золота, с использованием ранее предложенной методики | 59 |
| 3.3. Определение концентрации вакансионных дефектов с использованием диффузии никеля | 64 |
| 3.4. Экспериментальные результаты, полученные с использованием диффузии никеля | 68 |
| 3.5. Выводы по главе 3 | 71 |
| ГЛАВА 4. Влияние скорости движения дислокаций на спектры их глубоких состояний | 73 |
| 4.1. Введение | 73 |
| 4.2. Влияние скорости движения дислокаций на спектр их глубоких состояний | 75 |
| 4.3. Влияние легирования атомами никеля на концентрацию «С-дефектов» в кристаллах кремния с дислокациями | 83 |
| 4.4. Инвертированный сигнал нестационарной емкостной спектроскопии от дислокаций в кремнии | 91 |
| 4.5. Выводы по главе 4 | 99 |
| ГЛАВА 5. Исследование дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций в плоскостях их скольжения | 101 |
| 5.1. Введение | 101 |
| 5.2. Детектирование дефектов, возникающих при движении дислокаций, путем декорирования их атомами золота | 102 |
| 5.3. Взаимодействие атомов никеля с вакансионными дефектами, возникающими при движении дислокаций | 112 |
| 5.4. Взаимодействие атомов золота с дислокациями в кремнии | 117 |

| | |
|---|-------------|
| 5.5. Выводы по главе 5 | 119 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 121 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | .124 |

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной цивилизации сопровождается неуклонным ростом энергопотребления в пересчете на одного человека. При этом, как известно, запасы доступных ископаемых ресурсов, используемых сейчас для производства энергии (уголь, нефть, газ), ограничены, и при нынешних темпах потребления их хватит лишь на несколько десятилетий. При этом варварское их использование может привести к экологической катастрофе. Мало того, запасы природных углеводородов следует поберечь для химических производств. Еще Д. И. Менделеев писал: «Сжигать нефть, все равно, что топить печку ассигнациями». Выход из создавшейся ситуации состоит в параллельном развитии энергосберегающих технологий и альтернативной, «возобновляемой» энергетики. В связи с этим в развитых странах сейчас наблюдается настоящий «бум» в области развития технологий солнечной энергетики и соответствующих фундаментальных и проблемно-ориентированных научных исследований. Хотя на долю фотовольтаических преобразователей солнечного света в электроэнергию («солнечных элементов») пока приходится лишь малая доля от общего объема вырабатываемой электрической энергии, она экспоненциально растет. Суммарная установленная мощность солнечных электростанций в мире уже превысила 100 ГВт [1].

Очевидным преимуществом использования солнечной энергии является то, что излучение, поступающее на Землю в количестве порядка 1 кВт/м^2 , от нашего естественного термоядерного реактора под названием Солнце, ничего не стоит и его использование не нарушает экологического баланса. Нужно лишь разработать дешевые и эффективные способы для преобразования его в электричество и способы накопления электроэнергии или ее передачи на большие расстояния для сглаживания суточных колебаний освещенности. На сегодняшний момент основная задача, стоящая перед исследователями, работающими в области разработки технологий солнечных элементов, заключается в снижении их себестоимости в пересчете на 1 Ватт установленной

мощности. Благодаря постоянно проводимым исследованиям, в 2011 году произошло значительное снижение этой стоимости и в 2013 году цена киловатт-часа «солнечного электричества» в регионах типа Северной Африки, или Южной Калифорнии, уже составила менее 10 евроцентов, а в некоторых регионах 6-7 центов [2].

Поскольку кремний имеет ширину запрещенной зоны хорошо подходящую для фотоэлектрического преобразования и является одним из самых распространенных элементов в природе, не удивительно, что более 80% общего производства солнечных элементов изготавливается именно из кремния.

Одной из основных задач, стоящих перед производителями кремниевых солнечных батарей и работающими в этой области учеными, является дальнейшее повышение КПД фотопреобразования при дальнейшем снижении себестоимости одного квадратного метра площади солнечного элемента. В настоящее время среднее значение КПД рыночных солнечных элементов около 16%. Для повышения КПД требуется уменьшение отражения солнечных лучей от поверхности фотоэлемента, уменьшение сопротивления контактов, и увеличение диффузионной длины неосновных носителей тока. Наиболее серьезной проблемой является увеличение диффузионной длины $L_D=(D_e\tau_e)^{1/2}$, где D_e – коэффициент диффузии неосновных носителей тока (в кремнии p-типа это электроны), τ_e – их время жизни.

Поскольку кремний является непрямозонным полупроводником, электрон-дырочная рекомбинация в бездефектном кремнии маловероятна. Она происходит, в основном, на дефектах и примесях, обладающих глубокими электронными уровнями в запрещенной зоне. Таким образом, время жизни τ_e обратно пропорционально концентрации таких дефектов и сечению их захвата для электронов.

В современном высокочистом монокристаллическом кремнии, производимом для нужд микроэлектроники, диффузионная длина неосновных носителей составляет более миллиметра, что обеспечивает КПД до 25% (без

использования оптических концентраторов). Однако, такой кремний слишком дорог для наземной солнечной энергетики. Поэтому сейчас используется более дешевый, но более грязный кремний, а для изготовления из него солнечных элементов с высокими КПД используется так называемая «инженерия дефектов» - специальные технологические приемы, основанные на хорошем знании свойств дефектов и примесей и реакций между ними и позволяющие увеличивать диффузионную длину L_D за счет собирания дефектов и примесей в специально отведенных местах или снижения рекомбинационной активности дефектов за счет различных реакций между ними. В частности, при производстве современных солнечных элементов широко используются «алюминиевое гетерирование» (AlG), «гетерирование при диффузии фосфора» (PDG) [3], [4], а также «водородное пассивирование».

«Инженерия дефектов» сейчас довольно хорошо разработана для монокристаллического кремния, не имеющего ни дислокаций, ни границ зерен.

Однако для удешевления солнечных элементов все в большей мере сейчас используется более дешевый поликристаллический (или, так называемый «мульти-кристаллический») кремний, содержащий значительное количество дислокаций как внутри зерен, так и в малоугловых границах зерен. Эти дислокации, во-первых сами служат центрами электрон-дырочной рекомбинации, во-вторых, вступают в реакции с точечными дефектами и примесями, существенно влияя на их поведение, и, в третьих, при своем движении могут приводить к генерации других точечных дефектов (см. например, [5-10]).

Как известно, дислокации в кремнии, в случае отсутствия на них специфических дефектов или примесей, слабо влияют на время жизни неосновных носителей (см. [11-18]).

Однако в реальных кристаллах дислокации могут вступать в реакции с примесями и ростовыми дефектами, а также в их ядрах могут возникать специфические дефекты и при движении дислокаций. В результате появления в

ядрах дислокаций дефектов, имеющих глубокие уровни в запрещенной зоне, они становятся центрами эффективной рекомбинации электронов и дырок.

Большинство исследований глубоких электронных уровней, связанных с дислокациями в кремнии, выполнено методом нестационарной емкостной спектроскопии (Deep Level Transient Spectroscopy - DLTS). Несмотря на огромное число таких исследований (см. например, [7], [9], [19-21]), глубокого понимания природы дислокационных дефектов, ответственных за наблюдаемые линии DLTS, до сих пор нет. На сегодняшний день в литературе практически отсутствуют данные об энергетическом положении примесей атомов переходных металлов, захваченных дислокациями. Данные об энергии связи этих примесей с дислокациями также очень скудны. Между тем, именно примеси переходных металлов зачастую ответственны за величину L_D в кремнии, поскольку их атомы имеют очень высокие коэффициенты диффузии, они часто имеют глубокие электронные уровни в запрещенной зоне и обеспечивают быструю электрон-дырочную рекомбинацию, и часто присутствуют в дешевом кремнии «солнечного» качества в довольно большом количестве. Без знаний о взаимодействии примесей с дислокациями и электронных свойствах примеси на дислокациях трудно говорить об «инженерии дефектов» в кремнии с дислокациями.

Таким образом, развитие методов «инженерии дефектов» для кремния содержащего дислокации, требует проведения исследований фундаментального характера, направленных на получение знаний о:

- Взаимодействиях и реакциях примесей и точечных дефектов с дислокациями и об энергиях связи различных примесных атомов с дислокациями.
- Электронных свойствах дислокаций с захваченными на них примесями и свойствах примесей на дислокациях.
- Процесах генерации точечных дефектов при движении дислокаций, концентрации этих дефектов и их свойствах.

Таким исследованиям и посвящена настоящая диссертация. Их актуальность следует из всего вышесказанного.

В работе были решены следующие задачи:

1. Исследование зависимости концентрации дефектов с глубокими электронными уровнями на дислокациях в n-Si от пути, пройденного дислокациями, термической предыстории и скорости движения дислокаций при температуре 600°C.

2. Исследование дефектов, возникающих при движении дислокаций в их плоскостях скольжения и их взаимодействия с атомами примесей переходных металлов на примере золота и никеля в качестве модельных примесей.

3. Исследование влияния взаимодействий дислокаций с атомами никеля и золота на электронные свойства дислокаций.

Для этого были проведены исследования электрических свойств дислокаций в образцах с небольшой и хорошо контролируемой плотностью дислокаций. В этом случае мы имели возможность разделить вклад самих дислокаций и точечных дефектов, которые возникают в процессе движения дислокаций.

Понятно, что для исследования образцов кремния с малой плотностью дислокаций нужно иметь бездефектные исходные кристаллы. Поэтому все используемые в работе кристаллы кремния были предварительно исследованы методом DLTS на предмет наличия различных ростовых дефектов. Для этого был использован как традиционный метод определения концентрации ростовых вакансионных дефектов по диффузии атомов золота и предложен новый метод, детектирования этих дефектов, основанный на диффузии никеля.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты по влиянию скорости движения дислокаций на концентрацию дефектов с глубокими уровнями на дислокациях в кремнии n-типа.

2. Определение природы, концентрации и свойств дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций.
3. Определение электронных свойств дислокаций с захваченными на них атомами золота и никеля.

Научная новизна:

1. Обнаружено, что концентрация глубоких дефектов на дислокациях, ответственных за «С-линию» в спектрах DLTS, резко падает даже после кратковременного движения дислокаций с достаточно большой скоростью. Это означает, что «С-линия» обусловлена атомами некой примеси, собранной дислокацией, когда она движется медленно или не движется. При движении дислокации с большой скоростью, атомы примеси не успевают двигаться вместе с ней, что приводит к уменьшению их концентрации на дислокации.

Показано, что после диффузии никеля значительно увеличивается рекомбинационная активность дислокаций и концентрация «С-дефектов», ответственных за «С линию» в спектре DLTS.

2. Установлено, что в ряде случаев, когда дислокации имеют большую концентрацию дефектов на единицу их длины, в спектрах DLTS наблюдается необычный «отрицательный» сигнал DLTS. Он может быть объяснен за счет эффекта туннелирования электронов вдоль дислокации по электронным состояниям дефектов.

3. Обнаружено, что при движении дислокаций в кремнии при температуре 600°C в их плоскостях скольжения образуется большое число электрически неактивных точечных дефектов, которые сохраняются даже после отжига при 830°C и могут быть выявлены по их взаимодействию с атомами золота: $Au_i + V_{x_{\text{trail}}} \Rightarrow Au_s + x$.

Экспериментально полученные профили концентрации золота хорошо согласуются с расчетными профилями в предположении, что эти дефекты соответствуют неким вакансионным комплексам.

4. На основе анализа данных DLTS и LBIC в образцах с дислокациями после диффузии в них золота, показано, что атомы золота на дислокациях электрически не активны.

5. Разработана новая методика определения концентрации вакансионных дефектов, образующихся в процессе роста монокристаллов кремния, основанная на измерении концентрации атомов никеля в узлах решетки кремния методом DLTS после диффузии никеля с поверхности кремния.

6. Предложена методика определения энергии связи вакансионных комплексов, используя их реакцию с переходными металлами: $M_i + V_x \Rightarrow M_s + x$. Обнаружено, что для вакансионных комплексов, образующихся при движении дислокаций реакция с атомами никеля энергетически не выгодна, что позволяет предположить, что энергия их связи больше 2.5эВ.

Практическая значимость:

Полученные в работе результаты не только расширяют фундаментальные знания о свойствах примесей на дислокациях в кремнии и генерации точечных дефектов при движении дислокаций, но и дают существенную информацию для совершенствования технологий, связанных с «инженерией дефектов» при производстве солнечных элементов из кремния содержащего дислокации.

В частности, в работе показано, что в процессе движения дислокаций при относительно низких температурах (порядка 600°С) в плоскостях скольжения дислокаций образуются некие термически стабильные вакансионные комплексы. Хотя большая часть этих комплексов электрически неактивна, но, вступая в реакции с атомами переходных металлов, они могут увеличить концентрацию электрически активных атомов металлов, что может привести к уменьшению времени жизни неосновных носителей в кремнии. Поскольку дислокации в «солнечном кремнии» могут двигаться при остывании кристаллов за счет термических напряжений, создавая вакансионные дефекты в плоскостях своего скольжения, то при дальнейших обработках кристалла такие дефекты

могут повлиять на КПД солнечных батарей. Таким образом, эти вакансионные комплексы могут существенно повлиять на поведение примесей переходных металлов, и, стало быть, должны учитываться при конструировании технологических процессов и «инженерии дефектов».

Существенным для практики результатом является также вывод о том, что «С-дефекты» на дислокациях связаны с атомами никеля. Никель в кремнии, как правило, растворен в виде электрически неактивных межузельных атомов, которые даже при быстром охлаждении собираются в небольшое число преципитатов силицида никеля, слабо влияющих на среднее время жизни неосновных носителей. Поэтому, примесь никеля обычно не считалась опасной для КПД солнечных элементов. Однако, при наличии дислокаций, ситуация сильно меняется. Атомы никеля, собранные на дислокациях, значительно увеличивают рекомбинационную активность дислокаций, что следует учитывать. В отличие от атомов никеля, атомы золота «предпочитают» занимать положение в узле решетки кремния, давая глубокие уровни в запрещенной зоне кремния. Как показано в данной работе, уменьшить рекомбинационную активность золота можно собрав его на дислокациях. Таким образом, результаты исследования электронных свойств дислокаций с захваченными на них атомами золота (никеля) могут быть использованы для развития «инженерии дефектов» в кремнии с дислокациями.

Личный вклад автора состоит в подготовке образцов для исследования, непосредственном выполнении измерений, обработке и анализе экспериментальных данных, участии в обсуждении и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Апробация работы

Результаты диссертации были доложены на следующих конференциях:

1. Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology «GADEST 2007» Erice, Italy, 2007г.;
2. 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», Черногловка, 2008г.;
3. Extended Defects in Semiconductors «EDS 2008», Poitiers, France, 2008г.;
4. Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology «GADEST 2009» Döllnsee, Germany, 2009г.;
5. 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», Нижний Новгород, 2009г.;
6. VII Международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2010», Нижний Новгород, 2010г.;
7. Вторые Московские Чтения по проблемам прочности материалов посвященные 80-ти летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна, Черногловка, 2011г.;
8. XI Российская конференция по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2013г.;
9. X Конференция и IX Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2014», Иркутск, 2014г.;
10. Extended Defects in Semiconductors (EDS 2014), Göttingen, Germany, 2014г.

Публикации

1. Kveder, V. Influence of the dislocation travel distance on the DLTS spectra of dislocations in Cz-Si / V. Kveder, V. Orlov, M. Khorosheva, M. Seibt // Solid State Phenomena. – 2008. - Vols. 131-133. – pp. 175-181.
2. Хорошева, М. А. Определение неравновесной концентрации вакансий в кристаллах кремния по измерению концентрации атомов никеля в узлах решетки / М. А. Хорошева, В. И. Орлов, Н. В. Абросимов, В. В. Кведер // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики – 2010. – Т.137. - Вып.5. – с. 879-885.
3. Khorosheva, M. A. On the nature of defects produced by motion of dislocations in silicon / M. A. Khorosheva, V. V. Kveder, M. Seibt // Phys. Status Solidi A. – принята к публикации в Phys. Status Solidi A. – 2015. - DOI 10.1002/pssa.201532153.
4. Kveder, V. Interplay of Ni and Au atoms with dislocations and vacancy defects generated by moving dislocations in Si / V. Kveder, M. Khorosheva, M. Seibt // принята к публикации в Solid State Phenomena. - 2015.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 107 наименований. Объем диссертации составляет 135 страниц и включает 53 рисунка и 2 таблицы.

ГЛАВА 1

Литературный обзор

1.1. Структура дислокаций в кремнии

Дислокации – это линейные дефекты, которые сохраняют трансляционную симметрию решетки вдоль их линейного направления, но не сохраняют эту симметрию в радиальном направлении [22].

Как известно, кристаллический кремний имеет решетку типа алмаза, состоящую из двух взаимопроникающих ГЦК решеток, одна из которых смещена вдоль пространственной диагонали относительно другой на одну четверть ее длины. Подобно кристаллам с ГЦК решеткой, плоскостями легкого скольжения в кремнии являются плоскости $\{111\}$, а дислокации в каждой из плоскостей скольжения стремятся располагаться вдоль направления плотнейшей упаковки $\langle 110 \rangle$ [23].

Обычно дислокации в кремнии являются либо 60° , либо винтовыми дислокациями с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$. При этом возможно два варианта дислокаций – «скользящего набора» (glide set) и «перетасованного набора» (shuffle set). Дислокации этих двух наборов имеют разную структуру ядер. Для дислокаций «скользящего набора» имеется теоретическая возможность попарного замыкания оборванных связей в их ядрах с понижением энергии. Кроме того, энергетически выгодной является диссоциация таких дислокаций на 2 частичные дислокации Шокли с дефектом упаковки между ними. Винтовые дислокации диссоциируют на две 30° частичные, 60° дислокации – на 90° и 30° частичные дислокации [17]. Согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения, большая часть дислокаций в кремнии расщеплена на две параллельные частичные дислокации с лентой дефекта упаковки между ними (Рис.1.1). Поэтому, можно полагать, что большая часть дислокаций в кремнии является дислокациями скользящего набора (glide set).

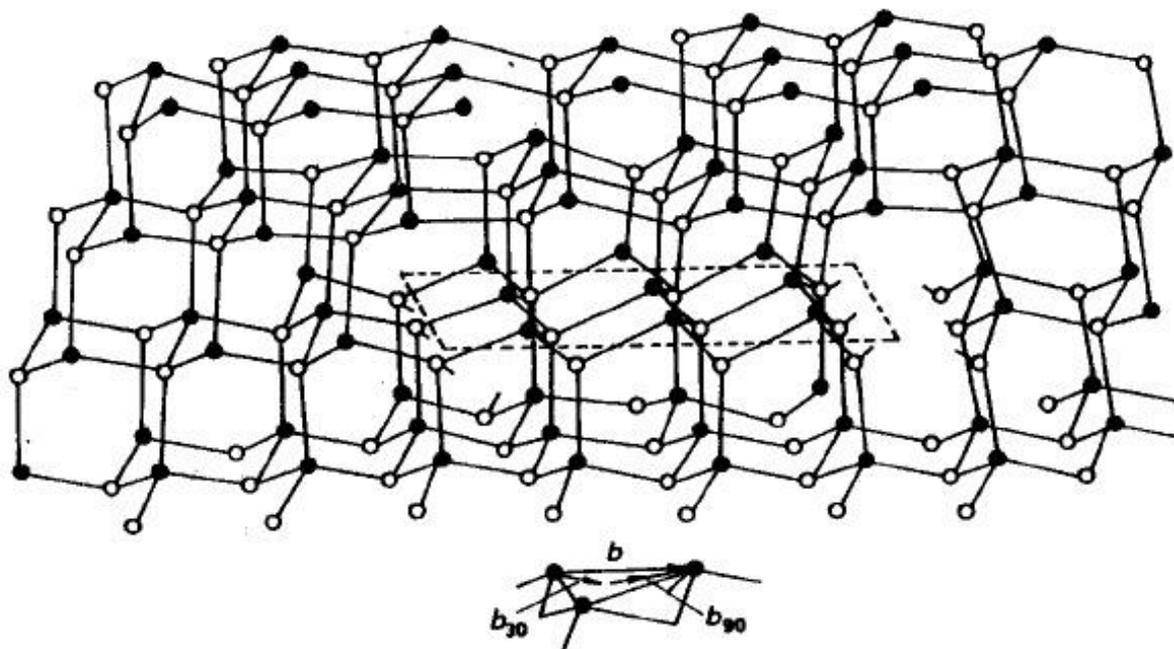


Рисунок 1.1. Диссоциированная 60° дислокация скользящего набора. Лента дефекта упаковки соединяет две частичные дислокации Шокли: слева 30° частичная, справа - 90° частичная [17].

Из рисунка видно, что ядра дислокаций должны содержать одномерные цепочки оборванных связей. Однако, теоретические расчеты [24], [25] показывают, что энергетически выгодной является реконструкция ядер 30° и 90° частичных дислокаций с попарным замыканием оборванных связей. Однако при этом некоторое количество оборванных связей может остаться незамкнутыми, в виде так называемых «дефектов реконструкции», которые при повышенных температурах могут двигаться вдоль дислокации и взаимно аннигилировать. Эти дефекты имеют глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне кремния, дают сигнал ЭПР, обладают высокой активностью как центры электрон-дырочной рекомбинации и могут легко взаимодействовать с некоторыми примесями. Однако от дефектов реконструкции можно избавиться отжигом при температурах выше $800-900^\circ\text{C}$ [17].

1.2. Электронные состояния, обусловленные дислокациями в кремнии

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что идеальные («чистые», прямые и бездефектные) сегменты дислокаций в кремнии имеют электронный спектр, состоящий из двух одномерных (1D) зон, отщепленных, за счет сильной деформации решетки, от валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c кристалла [15], [26]. Экспериментально измеренная глубина этих зон порядка 80 мэВ. Следовательно «чистые», бездефектные дислокации скользящего набора не должны быть эффективными центрами безизлучательной рекомбинации.

Понятно, что реальные дислокации, помимо одномерных электронных состояний с большим радиусом локализации вдоль дислокации (1D зон), могут иметь глубокие сильно локализованные электронные состояния, обусловленные различными дефектами ядер дислокаций, например дефектами реконструкции или атомами примеси. Заметим, что электронные свойства атомов примеси в ядрах дислокаций могут, вообще говоря, сильно отличаться от свойств атомов той же примеси вдали от дислокации.

Экспериментальные данные показывают, что скорость электрон-дырочной рекомбинации на дислокации в кремнии действительно сильно зависит от степени декорации дислокаций примесями некоторых переходных металлов. Так, методами EBIC и DLTS [27], [28] на misfit-дислокациях в Si/SiGe структурах показано, что электрическая активность дислокаций сильно растет при увеличении степени их «загрязнения» переходными металлами.

В работе Кведера [16] представлена модель, позволяющая количественно описать рекомбинацию неосновных носителей на декорированных примесью дислокациях. Рекомбинация на «чистых» дислокациях происходит за счет электронных переходов между одномерными зонами. Скорость рекомбинации при этом мала, особенно при высоких температурах. Но она сильно возрастает при наличии на дислокации даже небольшой концентрации дефектов, имеющих

глубокие уровни в запрещенной зоне (например, примесных атомов или дефектов ядра). В этом случае рекомбинация происходит в несколько шагов: (1) захват свободных электронов (дырок) в 1D зоны; (2) их движение вдоль дислокаций; (3) последующий захват на глубокие состояния и рекомбинация (Рис.1.2.1).

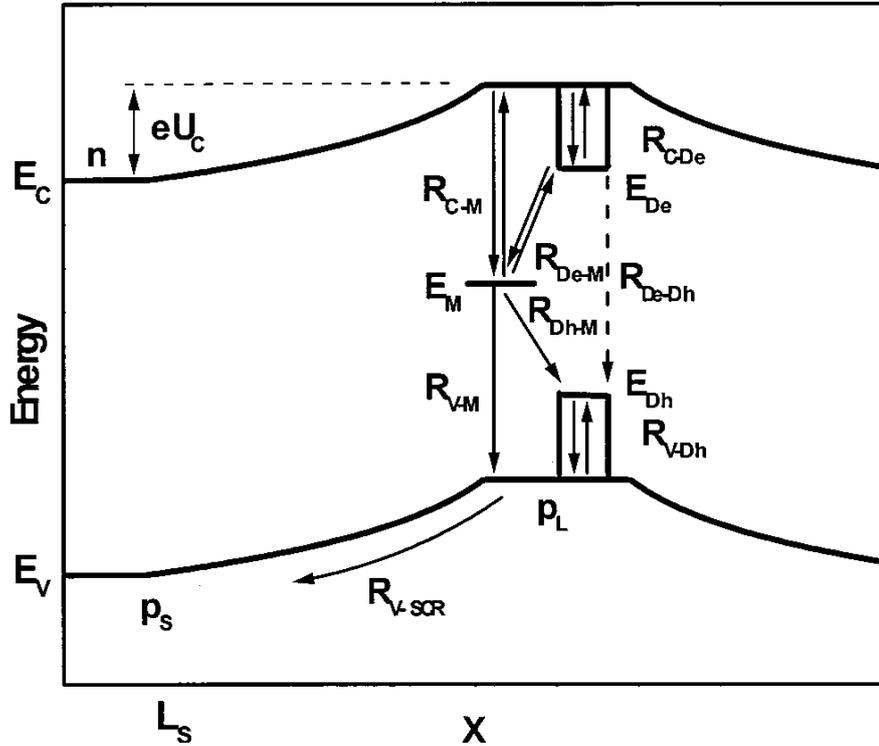


Рисунок 1.2.1. Электрон-дырочная рекомбинация на дислокациях. Для чистых дислокаций рекомбинация идет через канал R_{De-Dh} . При наличии глубокого уровня с энергией E_M , носители, захваченные в 1D зоны, могут рекомбинировать через глубокий уровень путем перехода R_{De-M} , R_{Dh-M} [16].

Модель не только дает возможность объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость скорости рекомбинации от температуры, но и оценить концентрацию примесей на глубоких дислокационных уровнях.

Существенно, что при рассмотрении захвата электронов и дырок на дислокациях необходимо учитывать, что основные носители заряда (например, дырки в p-Si) уже захваченные на дислокации, создают вокруг дислокации Кулоновский потенциал ϕ [17]:

$$\phi = \frac{eN^*}{\varepsilon} \left\{ \left[\ln \frac{N^{*3/2}}{\sqrt{\pi n_d}} \right] - 0.5 \right\} \quad (1.2.1)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость кремния, n_d – концентрация мелких акцепторов для p-Si (или доноров для n-Si), N^* – заряд дислокации, приходящийся на единицу ее длины.

В результате скорость захвата основных носителей на дислокацию уменьшается пропорционально $\exp(-e\varphi/kT)$. С учетом этого обстоятельства, кинетическое уравнение для концентрации носителей, захваченных на какой-то конкретный тип дефектов с глубоким уровнем E , находящихся на дислокации, приобретает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N^*}{\partial t} = & \sigma_h v_h^{th} p(N - N^*) \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - \sigma_h v_h^{th} N^* N_v \exp\left(-\frac{E - E_v + T\Delta S_h}{kT}\right) - \\ & - N^* v_e^{th} \sigma_e n \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) + (N - N^*) v_e^{th} \sigma_e N_c \exp\left(-\frac{E_g - E + T\Delta S_e}{kT}\right) \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

Здесь N^* – концентрация дырок, захваченных на данный тип дислокационных дефектов, σ_e (σ_h) – сечение захвата электронов (дырок) дефектом, v_e^{th} (v_h^{th}) – тепловая скорость свободных электронов (дырок), N_c (N_v) – эффективная плотность состояний в зоне проводимости (валентной зоне), n (p) – концентрация свободных электронов (дырок), E – энергетическое положение данного типа дислокационных глубоких уровней в запрещенной зоне, ΔS – изменение энтропии при захвате электрона (дырки), N – число глубоких дислокационных дефектов данного типа на единицу длины дислокации.

Первые два члена соответствуют захвату свободных дырок и эмиссии дырок в валентную зону, следующие два члена описывают захват свободных электронов и эмиссию электронов в зону проводимости.

Характерным качественным признаком наличия Кулоновского барьера является логарифмическая зависимость числа захваченных носителей тока N^* (которое при DLTS измерениях соответствует амплитуде DLTS пика) от времени заполнения τ_p .

Для примера, на Рис.1.2.2 показаны расчетные зависимости числа дырок N^* , захваченных на дислокационные донорные дефекты в p-Si, в зависимости

от концентрации N этих дефектов на единицу длины дислокации. Расчетные кривые показаны для различных длительностей заполняющих импульсов t_p .

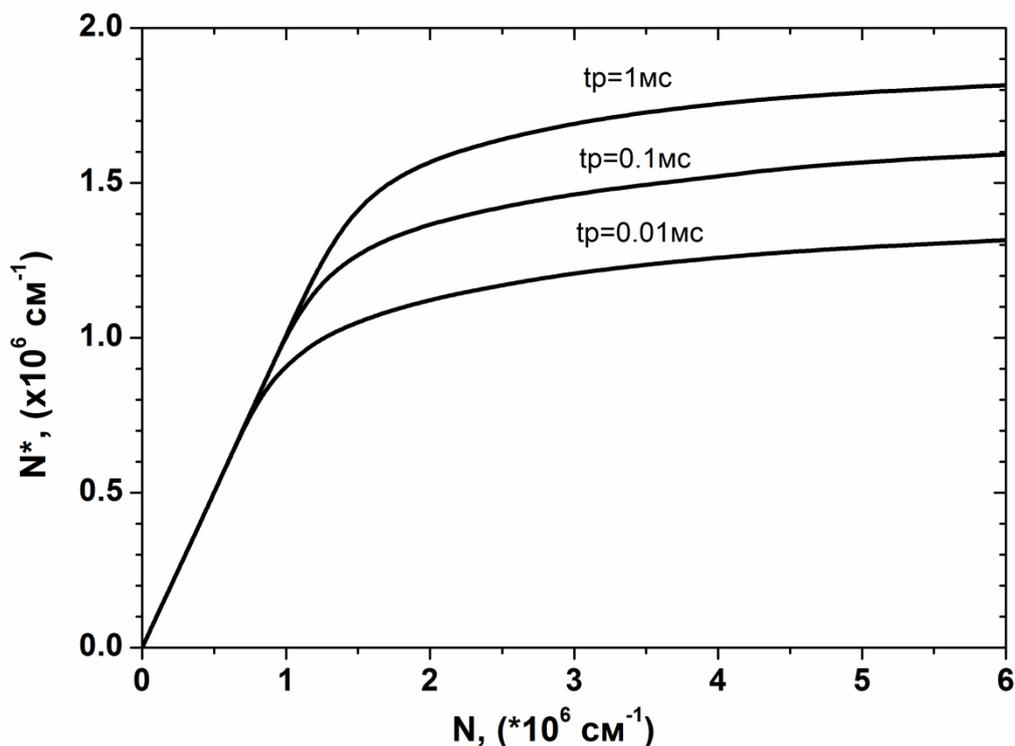


Рисунок 1.2.2. Концентрация дырок N^* , захваченных на глубокие дефекты на дислокации за время t_p , в зависимости от концентрации N на единицу длины дислокации, рассчитанная для p-Si, $E = E_v + 0.33 \text{ эВ}$, $\sigma_h = 8.6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\exp(\Delta S_h/k) = 2.4$, $p = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $T = 154 \text{ К}$.

Хорошо видно, что $N^* \approx N$ только при $N < 10^6 \text{ см}^{-1}$. При $N > 10^6 \text{ см}^{-1}$ число захваченных на дислокационные дефекты основных носителей становится существенно меньше, чем число дефектов ($N^* \ll N$) из-за возникновения вокруг дислокации Кулоновского барьера, препятствующего дальнейшему увеличению числа захваченных на дислокацию основных носителей. Например, при $N = 10^7 \text{ см}^{-1}$ сигнал DLTS, пропорциональный числу основных носителей N^* , захваченных на дефекты в конце заполняющих импульсов, будет соответствовать только 16% от реального числа этих дефектов. В этом режиме и возникает характерная зависимость $N^* \sim \log(t_p)$, являющаяся знаком того, что наблюдаемая линия DLTS соответствует дислокациям или другим протяженным дефектам.

1.3. Экспериментальные данные о глубоких электронных состояниях на дислокациях по результатам измерений методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS))

Многочисленные эксперименты прошлых лет разных авторов показали, что при введении в образцы кремния дислокаций методом пластической деформации при температурах $T=650-1000^{\circ}\text{C}$ в запрещенной зоне кремния появляются несколько типов глубоких электронных состояний («глубоких центров»). Эти центры были подробно исследованы методом DLTS в [19-21], [29-36]. Характеристики наблюдаемых центров для n- и p-типа кремния представлены в табл. 1.

Таблица 1

| Источник | Температура деформации, $^{\circ}\text{C}$ | Плотность дислокаций, см^{-2} | E_c-E , эВ | Сечение захвата, см^2 | E_v+E , эВ | Сечение захвата, см^2 |
|----------|--|--|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|
| [19] | 770 | | 0.18 | | 0.23 | |
| | | | 0.28 | | 0.26 | |
| | | | 0.41 | | 0.29 | |
| | | | 0.48 | | 0.35 | $>5 \cdot 10^{-17}$ |
| | | | 0.63 | | 0.36 | |
| | | | | | 0.4 | |
| [29] | 1000 | 10^6-10^7 | 0.39 | | 0.1 | |
| | | | | | 0.23 | |
| | | | | | 0.37 | |
| [30] | 680 700 | $(1.5-3) \cdot 10^9$ | 0.27 | $1 \cdot 10^{-15}$ | 0.25 | $7 \cdot 10^{-13}$ |
| | | | 0.37 | $4 \cdot 10^{-18}$ | 0.39 | $2 \cdot 10^{-13}$ |
| | | | 0.51 | $2 \cdot 10^{-14}$ | 0.4 | $2 \cdot 10^{-14}$ |
| | | | 0.6 | $1 \cdot 10^{-13}$ | 0.47 | $1 \cdot 10^{-14}$ |
| | | | | | 0.67 | $6 \cdot 10^{-12}$ |

| | | | | | | |
|------|----------------|---------------------|------|----------------------|------|---|
| [31] | | $(0.5-6) 10^8$ | 0.19 | | - | - |
| | | | 0.29 | | | |
| | | | 0.4 | | | |
| | | | 0.54 | | | |
| [32] | 750 | $(0.7-14) 10^7$ | - | - | 0.24 | |
| | | | | | 0.33 | |
| | | | | | 0.56 | |
| [20] | 650 850+420 | 10^7-10^9 | 0.19 | | - | - |
| | | | 0.29 | $1.5 \cdot 10^{-16}$ | | |
| | | | 0.51 | | | |
| | | | 0.52 | | | |
| | | | 0.54 | $2 \cdot 10^{-16}$ | | |
| [33] | 650 | 10^7 | 0.27 | | 0.33 | |
| | | | 0.42 | | 0.39 | |
| | | | 0.48 | | 0.45 | |
| | | | 0.55 | | 0.49 | |
| [34] | 700 | $5 \cdot 10^4-10^6$ | - | - | 0.2 | |
| | | | | | 0.34 | |
| | | | | | 0.38 | |
| | | | | | 0.54 | |
| [21] | 650 750 | 10^3-10^8 | 0.19 | | - | - |
| | | | 0.29 | | | |
| | | | 0.37 | | | |
| | | | 0.4 | $8.9 \cdot 10^{-16}$ | | |
| | | | 0.42 | | | |
| | | | 0.43 | | | |
| | | | 0.56 | $8.3 \cdot 10^{-16}$ | | |
| [35] | 650 700 | 10^5-10^7 | - | - | 0.2 | |
| | | | | | 0.38 | |
| | | | | | 0.47 | |

Типичный спектр DLTS от глубоких дефектов, возникающий в пластически деформированном кремнии, обычно состоит из нескольких перекрывающихся неоднородно уширенных линий, параметры которых довольно хорошо воспроизводятся в работах разных авторов. Амплитуды всех пиков увеличиваются с ростом плотности дислокаций, но при этом еще и сильно зависят от режима деформации (скорости, температуры). В работе [20] были предложены следующие обозначения пиков в n-Si, которые сейчас стали общепринятыми:

Пик А - $E_c - 0.19 \text{ эВ}$

Пик В - $E_c - 0.3 \text{ эВ}$

Пик С - $E_c - (0.37 - 0.43) \text{ эВ}$

Пик D - $E_c - 0.54 \text{ эВ}$.

«А-, В- и D-дефекты» термически нестабильны и их концентрация сильно уменьшается после отжига при температуре выше 800°C [19-21, 30]. В [20] показано, что концентрация «D-дефектов» сильно зависит от температуры деформации и морфологии введенных дислокаций. Если плотность дислокаций мала или в основном преобладают прямолинейные дислокации, то концентрация «D-дефектов» мала или даже меньше предела чувствительности DLTS установки.

В отличие от «А-, В- и D-дефектов», «С-дефекты» термически стабильны вплоть до $900^\circ - 1000^\circ\text{C}$ [20, 30]. Анализ показывает, что «С линия» по меньшей мере является суперпозицией 2 линий «С1» и «С2». Энергии активации этих линий близки, однако центры имеют различные сечения захвата носителей. Авторы работы [20] предположили, что «С1» и «С2» линии связаны с идентичными дефектами, имеющими различное окружение.

Для всех этих пиков DLTS наблюдается логарифмическая зависимость их амплитуды от времени заполнения, т.е. сильно не-экспоненциальный характер захвата носителей. В работе [30] было выдвинуто предположение, что такой характер захвата определяется возникновением Кулоновского барьера вокруг

протяженных дефектов (дислокаций) при появлении на них заряда в процессе захвата свободных носителей тока. На основании анализа динамики захвата носителей все эти центры связывались либо с дефектами, локализованными в ядре дислокации, либо расположенными в виде облака вокруг дислокации на расстоянии 40-100Å [30, 31]. В работе [19] было выдвинуто предположение, что некоторые из этих состояний обусловлены точечными дефектами, возникающими в процессе деформации. Отжиг образцов n-типа приводил к увеличению емкости диода, что объяснялось исчезновением акцепторных состояний, вводимых при деформации. Поскольку в спектрах DLTS после отжига оставалась только «С линия» с $E = E_c - 0.38 \text{ эВ}$, она приписывалась самим дислокациям, а именно кинкам на дислокациях. «В- и D-дефекты» связывались с точечными дефектами, локализованными либо вблизи, либо на самой дислокации [20]. В качестве подтверждения данной гипотезы служила модель, позволяющая описать данные уровни как точечные, но уширенные за счет действия упругих полей напряжений дислокаций. Сравнивая спектры DLTS и ЭПР, было выдвинуто предположение, что «D-дефекты» соответствуют оборванным связям на дислокациях, например дефектам реконструкции.

В работе [21] подробно была исследована «С линия». В качестве основных доказательств, что «С линия» связана с самими ядрами дислокаций служили следующие особенности:

- 1) После отжига образцов без приложения нагрузки «А-, В- и D-линии» исчезают. Таким образом, «В- и D-дефекты» должны быть связаны с термически нестабильными дефектами (возможно и на дислокациях), но не с регулярными участками ядер дислокаций;

- 2) Спектры DLTS, полученные на образцах с различной плотностью дислокаций, демонстрируют, что амплитуда «С линии» увеличивается пропорционально плотности дислокаций, в отличие от «В- и D-линий».

- 3) «А-, В- и D- линии» обычно слабо уширены или не уширены, тогда как «С линия» значительно уширена. В спектрах DLTS образцов сразу после

деформации она состоит из двух компонент «C1» и «C2», а спектрах отождженных образцов – из одной уширенной линии «C1».

Некоторые авторы предполагали, что «C2-дефекты» связаны с кластерами точечных дефектов, локализованных вблизи дислокаций, а «C1» – кластеры аналогичных дефектов, локализованных в ядрах дислокаций. Часть «C2-дефектов» исчезает после отжига. Предполагается, что «C линия» уширяется из-за увеличения беспорядка в ближайшем окружении. В работе [21] на основании сравнения результатов DLTS и ЭПР измерений было выдвинуто предположение, что «C дефекты» могут быть обусловлены агломератами вакансий, расположенных в ядре винтовых дислокаций.

В работе [18] было показано, что концентрация «C дефектов» значительно уменьшается после алюминиевого геттерирования (AlG).

Данных об электрических свойствах дислокаций в кремнии p-типа значительно меньше. Так, в работе [19] после деформации наблюдались 8 линий DLTS. Как и в n-кремнии после отжига остается только одна линия – $E_v+0.35\text{эВ}$.

В работе [30] было выдвинуто предположение, что центры $E_v+0.25\text{эВ}$, $E_v+0.39\text{эВ}$ и $E_v+0.4\text{эВ}$ локализованы либо в ядре, либо вблизи дислокаций в виде облака из точечных дефектов. Однако в [32] наблюдались несколько другие пики DLTS. Авторы этой работы считали, что разница обусловлена тем, что деформация проводилась при разных температурах, в результате чего могли возникнуть дефекты другой природы. Амплитуда линии $E_v+0.33\text{эВ}$ линейно возрастает с увеличением плотности дислокаций. На этом основании линия связывалась с собственными топологическими дефектами на дислокациях – ступеньками (jogs) и перегибами (kinks), которые нарушают трансляционную симметрию вдоль дислокации. Это противоречит выводам, сделанным в [19], о том, что jogs и kinks должны иметь электронные акцепторные состояния, а пик $E_v+0.35\text{эВ}$ донорных состояний связан с дефектами реконструкции (топологическими солитонами содержащими оборванные валентные связи). Другие два центра, наблюдавшиеся в [32] – $E_v+0.24\text{эВ}$ и $E_v+0.56\text{эВ}$

приписывались агломератам точечных дефектов, поскольку они полностью исчезали при отжиге 900°C . Это находится в противоречии с работой [19].

В более поздних работах [34] и [35] глубокие центры, наблюдаемые после деформации в p-Si, связывались с облаками точечных дефектов вокруг дислокаций. Уменьшение амплитуды пиков после отжига объяснялось модификацией атмосферы точечных дефектов и реконструкцией оборванных связей. В работе [35] было замечено, что случайное загрязнение образцов примесями металлов оказывает сильное влияние на энергетический спектр дислокаций, хотя детали и механизмы этого не были выяснены.

Таким образом, практически во всех исследованиях хорошо воспроизводились и связывались с дислокациями 4 основных характерных пика в спектрах DLTS в n-Si и 3 пика в p-Si. Схожесть и хорошая воспроизводимость спектров DLTS для различных типов образцов позволяли авторам предположить, что энергетический спектр дислокаций имеет внутреннюю природу или может быть связан с дефектами, представленными во всех типах образцов кремния. Например, дефектами реконструкции или дефектами на самих дислокациях (ступеньки, перегибы).

Многие дефекты, возникающие при пластической деформации при 600°C и 700°C , нестабильны и исчезают при высокотемпературном отжиге. Из более чем 10 линий DLTS, возникающих сразу после пластической деформации, только «С линия» и линия $E_{\text{v}}+0.35\text{эВ}$ остаются в спектре после отжига при высокой температуре.

Однако точная природа дефектов, ответственных за наблюдаемые методом DLTS энергетические состояния, оставалась неясной.

1.4. Взаимодействие примесей переходных металлов с дислокациями

Существуют несколько причин, по которым примеси могут собираться на дислокации [36]:

1. Взаимодействие с упругим полем дислокации. Поскольку упругое поле дислокации имеет области сжатия и растяжения, то размерный эффект, т.е., разница в ковалентном радиусе примесного атома и атома кремния играет существенную роль. Это взаимодействие особенно велико для атомов примесей, размер которых значительно отличается от атомов кремния. Например, для атомов золота энергия взаимодействия с упругим полем вблизи ядра дислокации достигает 0.8 эВ.

2. Образование химических связей атомов примесей с ядром дислокации в силу сильного отличия локальной координации атомов от идеальной решетки кремния. При этом электронные уровни, связанные с примесными атомами, по-видимому, могут сильно отличаться от уровней этих атомов в объеме кристалла.

3. Существенное понижение энергетического барьера для образования преципитатов примесей на дислокации и ускорение кинетики роста преципитатов на дислокациях, по сравнению с таковыми в объеме идеального кристалла. Это приводит к тому, что при охлаждении кристалла практически все примесные преципитаты образуются именно на дислокациях, причем морфология и свойства этих преципитатов могут существенно отличаться от таковых в отсутствие дислокаций.

Таким образом, для развития «инженерии дефектов» в кремнии с дислокациями, в частности для применения различных приемов удаления примесей путем геттерирования, пассивации или перевода в малоактивное состояние на дислокациях требуется знать энергию взаимодействия и состояние примесей на дислокациях, электронные свойства примесей на дислокации. Это позволит использовать для создания солнечных элементов более дешевый поликристаллический кремний.

В настоящее время эти вопросы изучены слабо, и такие сведения практически отсутствуют в литературе.

1.5. Золото и никель в кремнии

1.5.1. Диффузия и растворимость

Атомы золота в кремнии могут находиться как в положении внедрения, так и в положении замещения [37]. Растворимость атомов золота в кремнии в положениях замещения и внедрения составляет соответственно $[Au_s]=6.4 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-1.9 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ [38] и $[Au_i]=6.4 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-2.7 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ [37]. Следовательно, атомам золота энергетически более выгодно занять положение в узле решетки кремния.

Атомы золота диффундируют в основном, по kick-out механизму [39]: $Au_i \leftrightarrow Au_s + I$, где I - межузельный атом кремния, Au_i – межузельный атом золота, Au_s – атом золота в узле решетки кремния. При этом коэффициент диффузии Au_s существенно меньше, чем Au_i [37]. В кремнии, не содержащем дислокаций и вакансионных дефектов, стоком для собственных межузельных атомов служит только поверхность кристалла [40-41]. При этом реакция $Au_i \leftrightarrow Au_s + I$ будет ограничена процессом миграции образующихся межузельных атомов кремния I к поверхности образца. В кремнии с дислокациями, помимо поверхности кристалла стоком для I выступают и дислокации. Поэтому эффективная скорость диффузии золота больше [37, 41, 42].

В работе [38] методом нейрон-активационного анализа было показано, что в кремнии с большой плотностью дислокаций - 10^8 см^{-2} концентрация золота больше, чем ожидаемая из высокотемпературных экспериментов. Результаты объяснялись сегрегацией атомов золота на дислокациях, а оценка энергии связи E_{bind} атомов золота с дислокациями оказалась порядка 2.72эВ. В [43] значение E_{bind} , энергии связи Au_s с ядрами дислокаций было уточнено и составило 1.46эВ.

В отличие от атомов золота, атомы никеля занимают в основном межузельное положение, поскольку растворимость атомов никеля в узле решетки кремния $[Ni_s]=10^{26} \cdot \exp(-3.1 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ [44] заметно меньше, чем в межузлии $[Ni_i]=1.23 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-1.68 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ [45]. Занять положение в узле

решетки кремния атом никеля может при наличии вакансии за счет реакции $Ni_i+V \leftrightarrow Ni_s$, где V – вакансия [46, 47].

При этом выигрыш в энергии E_{gain} для атомов никеля в реакции $Ni_i+V \rightarrow Ni_s$ в случае одиночной вакансии составит $E_{gain}=2.6\text{эВ}$ [48].

Коэффициент диффузии межузельных атомов никеля $D(Ni_i)=0.002 \cdot \exp(-0.47\text{эВ}/kT)$ см²/с очень велик и слабо зависит от температуры [45]. Поэтому даже при быстром охлаждении атомы Ni_i выпадают в преципитаты $NiSi_2$, которые дают низкую плотность состояний в запрещенной зоне кремния, составляющую лишь очень малую долю от изначального числа атомов Ni_i [49, 50].

Т.о., золото и никель в кремнии имеют существенно отличные параметры диффузии.

1.5.2. Электрические свойства атомов золота и никеля в кремнии

Атомы золота в узлах решетки кремния Au_s электрически активны и имеют два глубоких уровня: акцепторный уровень $E_c-0.54\text{эВ}$ и донорный – $E_v+0.35\text{эВ}$ [51, 52]. Их концентрация может быть легко измерена методом DLTS.

В работах [52, 53] методом DLTS было показано, что помимо пиков соответствующих Au_s в спектрах DLTS наблюдаются пики связанные с комплексом AuH . Этот комплекс также имеет два глубоких уровня $E_c-0.6\text{эВ}$ и $E_v+0.21\text{эВ}$. После отжига при температуре выше 150°C он исчезает вследствие диссоциации: $AuH \Rightarrow Au_s+H$.

Межузельные атомы никеля Ni_i в кремнии электрически неактивны и не наблюдаются в спектрах DLTS. В отличие от них, атомы никеля в узлах решетки Ni_s имеют акцепторный уровень $E_c-(0.36-0.47)$ эВ и донорный уровень $E_v+(0.15-0.21)$ эВ [54]. Как указывалось выше, атомы Ni_i даже при быстром остывании образца после высокотемпературного отжига практически всегда выпадают в преципитаты $NiSi_2$, которые в кремнии n-типа дают характерную

слабую и сильно уширенную DLTS линию [55]. Эта линия демонстрирует характеристики, соответствующие bandlike (зонным) состояниям [56].

1.5.3. Использование диффузии атомов золота для определения распределения и концентрации ростовых дефектов

В кристаллах кремния, содержащих ростовые микродефекты вакансионного типа [57, 58] или комплексы вакансия-азот [59, 60] диффузия атомов золота традиционно используется как метод определения концентрации вакансионных дефектов. Метод основан на том, что при наличии вакансий атомы золота, диффундирующие в межузельных положениях Au_i , могут занять положения в узле Au_s не только вследствие kick-out реакции, но и за счет реакции: $Au_i + V \leftrightarrow Au_s$ [61].

Однако, этот метод достаточно трудоемок, так как для аккуратного определения концентрации вакансий требуется измерение концентрации атомов Au_s в зависимости от глубины под поверхностью образца (профиль концентрации Au_s) и последующий аккуратный анализ полученных данных с использованием компьютерных симуляций этого профиля [62]. К тому же, необходимо тщательно выбрать температуру и время диффузии. С одной стороны, они не должны быть слишком большими, так, чтобы Frank–Turnbull механизм диффузии преобладал над kick-out механизмом, а, с другой стороны, температура и время диффузии должны быть достаточно велики, чтобы концентрация атомов золота достигла величины порядка концентрации вакансий на разумно большой глубине, позволяющей достаточно точно измерить профиль $[Au_s]$. При этом тепловой бюджет диффузионного процесса должен быть достаточно низок, чтобы предотвратить изменение распределения вакансий из-за других процессов, таких как диффузия собственных точечных дефектов с поверхности, инжекции собственных межузельных атомов преципитатами кислорода и т.д.

ГЛАВА 2

Методики экспериментов и приготовления образцов

2.1. Исходные характеристики образцов, использованных в работе

В работе использовались кристаллы бездислокационного монокристаллического кремния n- и p-типа, выращенные по методу Чохральского (CZ-Si) и бестигельной зонной плавкой (FZ-Si). Кристаллы CZ-Si были легированы фосфором до концентрации $[P] \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Кристаллы FZ-Si были легированы фосфором $[P] \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и бором $[B] \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $[B] \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Из кристаллов с легированием 10^{14} см^{-3} вырезались образцы для деформации методом четырехточечного изгиба. Образцы имели форму параллелепипеда размером $32 \times 4 \times (1-1.5) \text{ мм}^3$ с ориентацией граней (1-10), (-1-12) и (111). Из кристаллов p-типа с концентрацией бора $[B] \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ образцы вырезались для деформации методом одноосного сжатия в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами $12 \times 4 \times 3.5 \text{ мм}^3$ и ориентацией граней (110), (110) и (100).

После шлифовки и механической полировки на алмазной пасте, образцы промывались в воде, ацетоне и этаноле в ультразвуковой ванне. После этого с их поверхности удалялся слой порядка 50-80 мкм путем химической полировки в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3$ в течение 10-15 мин с последующей промывкой в воде.

2.2. Приготовление образцов для исследования распределения и концентрации ростовых вакансионных дефектов

Как известно, в исходных монокристаллах возможно наличие различных комплексов точечных дефектов вакансионного или межузельного типа. Поэтому, прежде чем проводить эксперименты по исследованию влияния пластической деформации на электронные свойства образцов кремния, мы

провели подробные исследования исходных монокристаллов кремния, применяемых для наших исследований. Скорость роста кристаллов FZ-Si, применяемых для исследований в настоящей диссертационной работе, обычно была порядка 3.3 мм/мин, диаметр кристаллов 50-80 мм. Согласно [63], для таких кристаллов можно ожидать изменение концентрации неравновесных вакансионных дефектов вдоль радиуса слитка – внутренняя часть должна иметь повышенную концентрацию вакансионных комплексов $[V_x]$, а вблизи наружного края слитка должна наблюдаться повышенная концентрация межузельных атомов кремния [I].

Образцы для измерений размером $1.5 \times 4 \times 20$ мм³ вырезались так, что их длинная сторона была направлена от края кристалла вдоль его диаметра (Рис. 2.2.1)

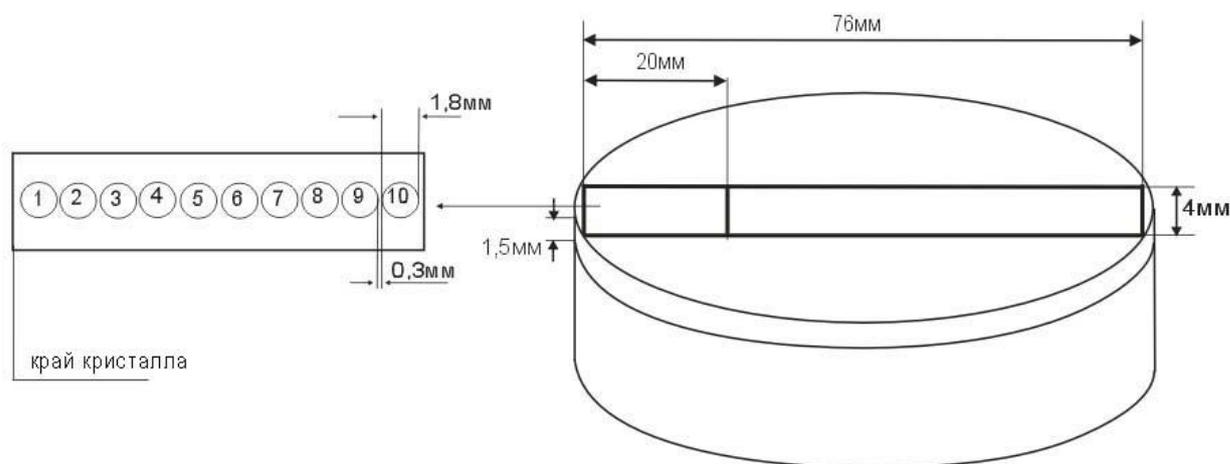


Рисунок 2.2.1. Схема области монокристаллического кристалла FZ-Si, из которого вырезались образцы, и расположения Шоттки - контактов (1 - 10) на поверхности образца для DLTS измерений.

Нанося на широкую длинную грань образца большое число Шоттки контактов, и измеряя спектры DLTS с каждого из них, можно было строить зависимости концентраций различных ростовых дефектов от расстояния от края кристалла вдоль его радиуса.

2.3. Подготовка образцов для деформации

2.3.1. Образцы с малой плотностью дислокаций ($N_D \leq 10^6 \text{ см}^{-2}$)

Для введения очень низкой концентрации индивидуальных дислокационных полупетель диаметром в сотни микрон использовалась пластическая деформация образцов четырехточечным изгибом.

Для начальной генерации дислокаций с плотностью менее 10^5 см^{-2} в качестве источников дислокаций использовались уколы поверхности (111) образца алмазной пирамидкой (индентором). Для генерации плотности дислокаций (до 10^6 см^{-2}) в качестве источника дислокаций применялись царапины, сделанные той же алмазной пирамидкой.

Уколы наносились на грань (111) в ограниченной области образца на расстоянии 100 мкм друг от друга. Площадка с нанесенными уколами имела размеры $2 \times 2 \text{ мм}^2$ (Рис. 2.3.1).

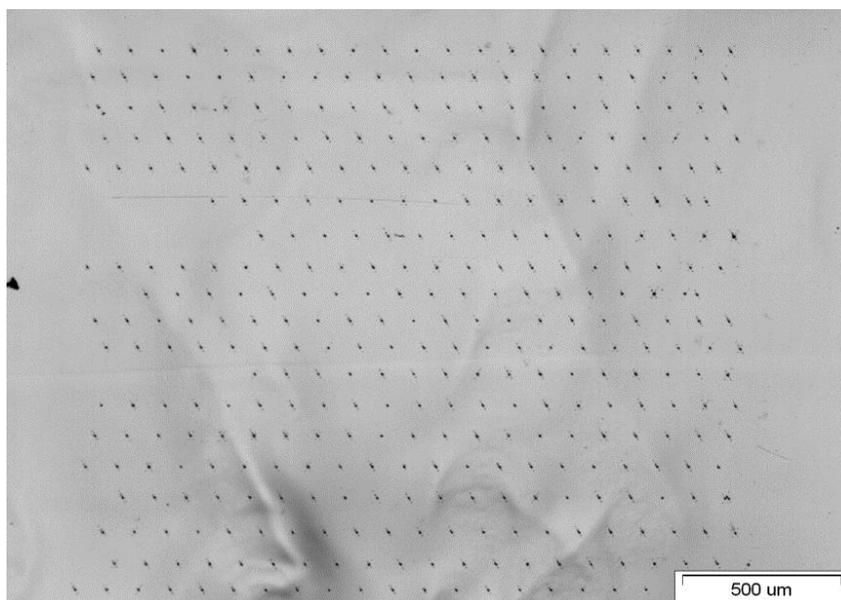


Рисунок 2.3.1. Фотография площадки с источниками дислокаций, полученная с помощью ССD камеры оптического микроскопа.

При использовании царапин, обычно наносились 2 царапины длиной 2 мм на грани (111) вдоль длинного ребра (1-10) образца на расстоянии 2 мм друг от друга (Рис. 2.3.2).

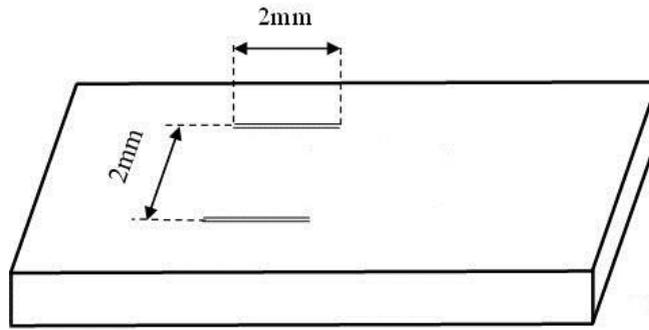


Рисунок 2.3.2. Схема рабочей поверхности образца с царапинами.

Образцы с нанесенными источниками дислокаций деформировались по схеме четырехточечного изгиба вокруг оси $[-1-12]$ при температуре 600°C . При таком способе деформации значение сдвигового напряжения остается постоянным на участке образца расположенном между внутренними опорами.

При данной геометрии образцов ненулевые касательные напряжения действуют в двух плоскостях $(1-11)$ и (-111) [64]. В результате зарождались гексагональные дислокационные полупетли, векторы Бюргера которых могут быть направлены вдоль направлений $[0-11]$, $[101]$, $[-101]$, $[011]$. Тогда, зародившиеся полупетли выходят на поверхность либо двумя 60° -ными, либо 60° -ным и винтовым сегментами (Рис. 2.3.3).

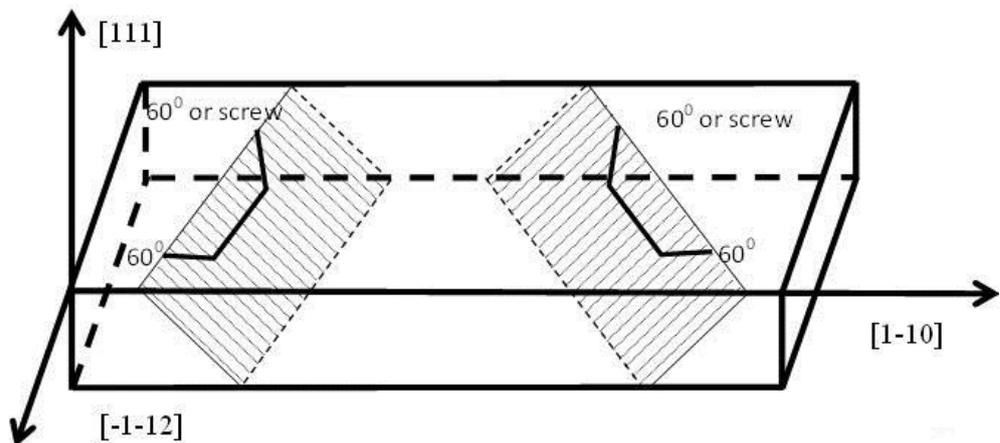


Рисунок 2.3.3. Схема геометрии образцов кремния и возникающих при этой геометрии дислокаций.

Температура в печи контролировалась платино-платинородиевой термопарой, расположенной у стенки печи, и устанавливалась с помощью автоматического регулятора температуры ВРТ - 3. Для измерения температуры

образца использовалась вторая термопара той же марки, расположенная в непосредственной близости от него. Измерения э.д.с. термопары проводились с помощью цифрового вольтметра Ц300. Параметры автоматического регулятора температуры подбирались так, чтобы температура образца поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Подбирая нагрузку на индентор, механическое напряжение при четырехточечном изгибе и время нагружения образцов мы могли контролировать число дислокационных полупетель, зарождаая от каждого укола по 2-4 полупетли (Рис. 2.3.4). При этом дислокации в области, где индентирования не было, не рождались вовсе, и эти области использовались для контрольных измерений.

При использовании отдельных уколов (а не царапин) результирующая средняя плотность введенных дислокаций на индентированной площадке была 10^4 - 10^5 см⁻². После первого нагружения при 600°C , образец охлаждался и источники дислокаций химически сполировывались. В результате, при дальнейших нагружениях образца при 600°C , новые дислокационные полупетли не зарождались, а лишь увеличивался диаметр ранее зародившихся полупетель. Это проверялось наблюдением ямок травления дислокаций на грани (111) после охлаждения образца. Сравнивая положение ямок травления до и после очередного нагружения, мы могли, заодно, и контролировать среднюю скорость движения дислокаций.

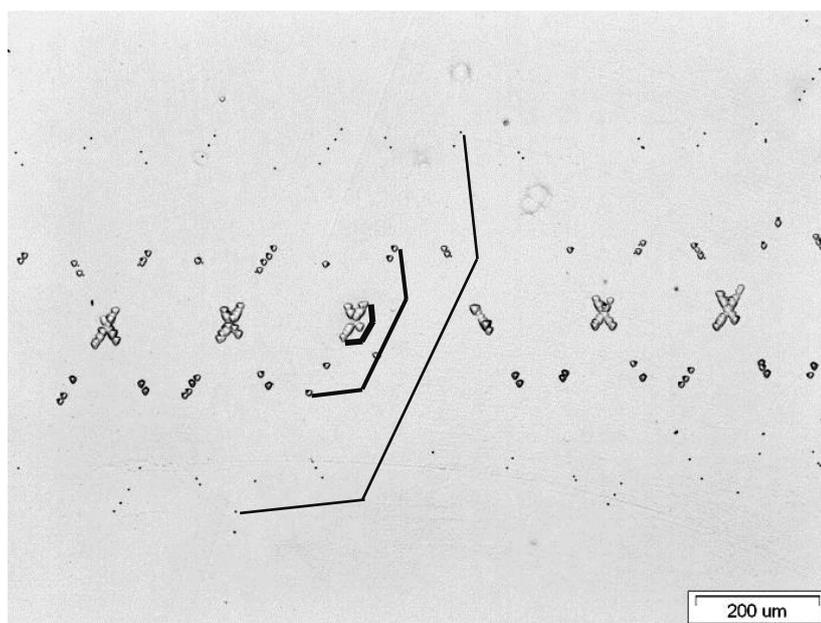


Рисунок 2.3.4. Фотография образца после трех нагружений. Видны места уколов, большие пустые ямки после второго нагружения и маленькие ямки травления после третьего нагружения.

2.3.2. Образцы с большой плотностью дислокаций ($N_D=(1-4)\cdot 10^8\text{ см}^{-2}$)

Образцы с концентрацией бора $2\cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$, имевшие форму прямоугольных параллелепипедов с размерами $12\times 4\times 3.5\text{ мм}^3$ и ориентацией граней (110), (110) и (100) деформировались путем одноосного сжатия при постоянной нагрузке вдоль длинного ребра при температуре $T=800^\circ\text{C}$. Степень деформации в процессе деформирования непрерывно измерялась при помощи электронного микрометра, соединенного с компьютером через RS232 интерфейс. Деформация прекращалась при достижении степени деформации $\varepsilon=\Delta L/L\approx 1.6-2\%$. После деформации образец разрезался пополам вдоль длинного ребра и измерения проводились на внутренних гранях образца, где плотность дислокаций более однородна и где риск случайного загрязнения примесями меньше. Плотность дислокаций определялась подсчетом ямок травления по изображениям поверхности образца, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) (Рис. 2.3.5).

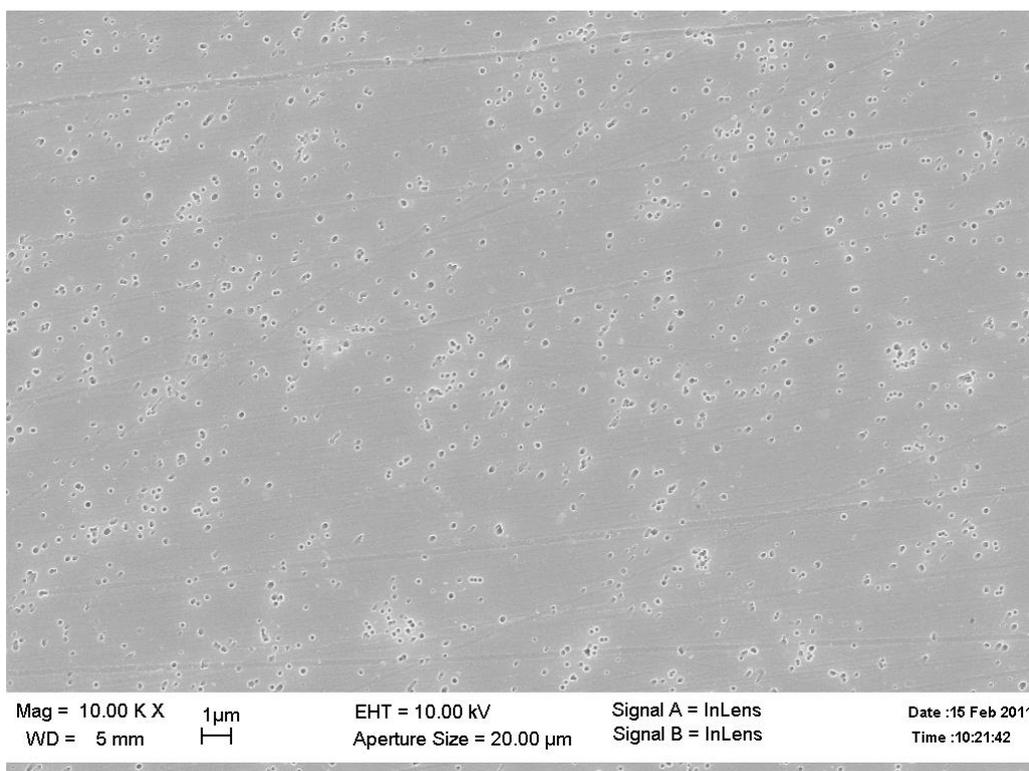


Рисунок 2.3.5. Изображение участка образца «pK2A» после деформации, полученное с помощью SEM.

2.4. Алюминиевое геттерирование (AlG)

Для устранения последствий случайного загрязнения образцов примесями переходных металлов в некоторых случаях образцы после деформации подвергались процедуре алюминиевого геттерирования (AlG).

AlG основан на том факте, что растворимость переходных металлов в чистом алюминии на много порядков выше их растворимости в кремнии. Методика AlG хорошо отработана и теоретически и экспериментально [65-67].

Перед проведением AlG мы промывали образец в ацетоне, этаноле и растворе $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{NH}_4\text{OH}$ в ультразвуковой ванне при 70°C в течение 5 мин. Затем химически образец полировался в смеси кислот $\text{HF}:7\text{HNO}_3$ 10 сек и, для удаления поверхностного оксидного слоя, выдерживался в растворе $\text{HF}:10\text{H}_2\text{O}$ 20 сек.

После этого на поверхность образца наносился слой алюминия толщиной 300-400 нм путем термического напыления в вакууме. Образец немедленно

помещался в кварцевую ампулу, и выдерживался в печи в потоке аргона при температуре 800-830°C в течение 2ч. с последующим охлаждением до 400°C в течение 2ч (скорость охлаждения 3.5 град/мин). После чего, слой алюминия сошлифовывался вместе с сегрегированными в него из образца примесями.

2.5. Диффузия золота и никеля

Для введения в образцы золота или никеля путем термической диффузии, тонкий слой золота или никеля наносился на поверхность образца путем термического напыления в вакууме. Предварительно образец был промыт в ацетоне и этаноле в ультразвуковой ванне, химически отполирован в растворе HF:7HNO₃ и промыт в HF:10H₂O для удаления SiO₂ с его поверхности.

На образцах FZ-Si, легированных фосфором (бором) до концентрации 10¹⁴см⁻³ диффузия золота проводилась обычно при 700°C в течение 3ч.

На образцах FZ-Si, легированных бором до концентрации 2·10¹⁵см⁻³, для получения большей концентрации золота в приповерхностных слоях образца, диффузия проводилась при 780°C в течение 1.5ч.

Диффузия никеля проводилась обычно при 600°C в течение 2ч. Для исследования ростовых вакансионных дефектов диффузия никеля проводилась при температурах 500°C, 600°C и 650°C в течение 1.5, 1 и 0.6 ч. соответственно.

После диффузии, образцы охлаждались до комнатной температуры в течение 5-10 минут и поверхностный слой металла сошлифовывался алмазной пастой.

2.6. Приготовление контактов Шоттки

Для проведения DLTS и LBIC измерений на исследуемой поверхности образца необходимо было приготовить контакты Шоттки, а на обратной его стороне – омический контакт.

Непосредственно перед напылением Шоттки контактов образцы промывались в ацетоне, этаноле, химически полировались 10сек. в $\text{HF}:7\text{HNO}_3$, после чего 20 сек. выдерживались в $\text{HF}:10\text{H}_2\text{O}$. В случае образцов p-типа, сразу после этого они выдерживались под лампой накаливания (мощность 40Вт, расстояние около 5-6 см) в течение 10мин.

Затем на поверхности образца формировались контакты Шоттки путем вакуумного напыления через соответствующую маску тонкого, полупрозрачного слоя золота на n-Si или алюминия на p-Si.

Для измерений спектров DLTS обычно напылялись два контакта Шоттки диаметром (1-1.7)мм. Один из Шоттки-контактов располагался на площадке содержащей дислокации, а второй – в той области образца, которая также подвергалась влиянию упругих напряжений при деформации, но не содержала источников дислокаций и, поэтому дислокации в ней не возникали (Рис. 2.6.1).

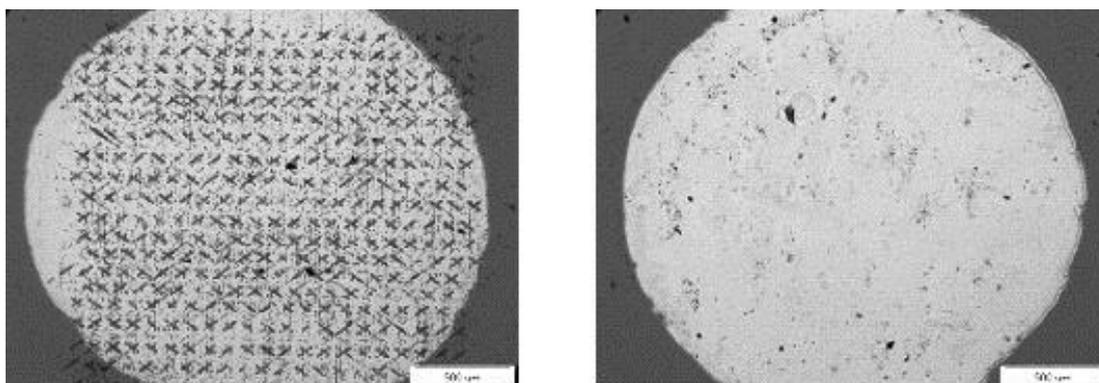


Рисунок 2.6.1. Фотографии поверхности образца кремния с напыленными контактами Шоттки.

На образцах с большой плотностью дислокаций обычно напылялись 5 Шоттки контактов. В качестве контрольного образца в этом случае использовался отдельный образец, не подвергавшийся одноосному сжатию (и поэтому не содержащий дислокаций), но прошедший все термические обработки вместе с деформированным образцом.

При исследовании ростовых дефектов обычно наносились 10 контактов Шоттки диаметром 1.8мм (см. Рис. 2.2.1).

2.7. Измерение спектров DLTS

Для измерения концентрации и характеристик (энергетический спектр, сечение и кинетика захвата основных носителей тока) имеющихся в образце в данном месте дефектов с глубокими электронными состояниями, мы использовали метод нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ). Ниже мы везде будем использовать англоязычное название этого метода - DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy). Этот метод прекрасно зарекомендовал себя для решения подобных задач и широко используется во всем мире с 80х годов 20 века. Пространственное разрешение этого метода - порядка нескольких микрон по глубине и порядка диаметра Шоттки-контакта (в нашем случае 1-1.7мм) в плоскости образца.

Хотя разработан метод был только для точечных дефектов [68], в настоящее время он позволяет исследовать глубокие центры различной физической природы и размерности (объемные и поверхностные дефекты, дефекты в гетероструктурах, дислокации и границы зерен и т.д.). К достоинствам метода можно отнести: возможность определения не только локальной концентрации различных дефектов, но и глубины (энергии активации) их энергетических уровней в запрещенной зоне, измеренной от зоны проводимости (в образцах n-типа) или валентной зоны (в p-типе), а также сечения захвата основных носителей на эти уровни. Метод имеет высокую чувствительность по концентрации глубоких уровней ($10^{-4} - 10^{-5}$ от степени легирования) и пригоден для исследования глубоких уровней в p-n переходах, диодах Шоттки, МДП-структурах на основе полупроводниковых материалов.

Метод DLTS основан на измерении кинетики изменения барьерной емкости диода Шоттки (или p-n перехода) при изменении заполнения электронами или дырками энергетических уровней глубоких центров [69].

В качестве примера рассмотрим полупроводник n-типа, легированный мелкими донорами с концентрацией n_d , на поверхность которого нанесен слой металла для образования диода Шоттки. Пусть работа выхода электронов из

металла Φ_M больше чем из полупроводника Φ_P . Это приводит к возникновению контактной разности потенциалов U_c даже при отсутствии внешнего напряжения смещения. В этом случае полупроводник заряжается положительно, и его энергетические зоны искривляются вверх. Между металлом и полупроводником образуется тонкий слой, в котором почти нет электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне – обедненный слой (Рис.2.7.1).

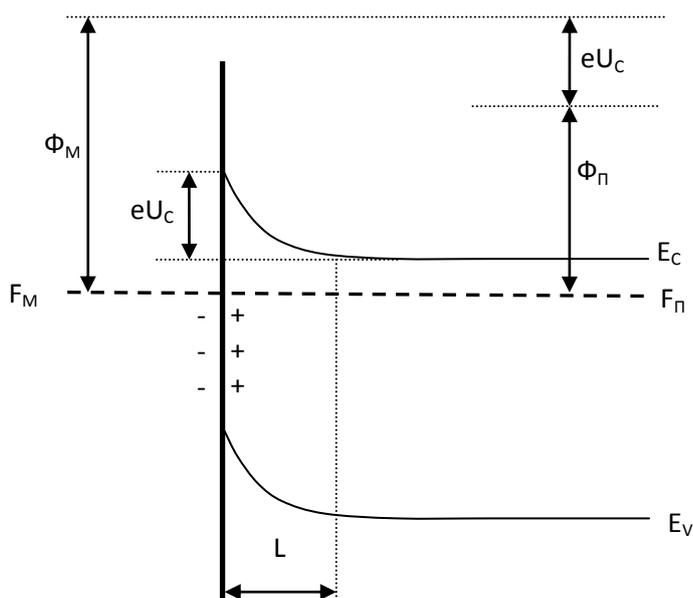


Рисунок 2.7.1. Контакт металл - полупроводник n-типа в случае $\Phi_M > \Phi_P$.

$$U_c = \frac{\Phi_M - \Phi_P}{e} \quad (2.7.1)$$

Пусть в данном полупроводнике имеются точечные центры с концентрацией N , способные захватить электроны на глубокий акцепторный уровень E . Пусть температура достаточно высока, чтобы все мелкие доноры были ионизованы, но достаточно мала, чтобы вдали от контакта Шоттки все глубокие уровни были заполнены электронами.

При приложении к диоду Шоттки обратного напряжения U_b высота потенциального барьера возрастает на величину приложенного напряжения и возрастает электрическое поле. Это приводит к увеличению толщины L слоя объемного заряда («обедненного слоя», где свободные носители тока

практически отсутствуют), при этом растет полная величина заряда, сосредоточенного в слое. Контакт при этом имеет электрическую емкость:

$$C = \frac{S\varepsilon}{4\pi L} \quad (2.7.2)$$

где S – площадь Шоттки контакта, ε – диэлектрическая проницаемость, L – толщина обедненного слоя. (Все формулы приведены в Гауссовой системе).

Значение L определяется путем интегрирования уравнения Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -4\pi \frac{eN^*}{\varepsilon} \quad (2.7.3)$$

Где N^* – локальная плотность заряда, вызванная уходом электронов из зоны контакта.

Учитывая граничные условия
$$\begin{aligned} \varphi(L) &= 0 \\ \varphi(0) &= Ub + Uc \end{aligned} \quad (2.7.4)$$

Получаем
$$\varphi(x) = Ub + Uc - 4\pi \frac{eN^*}{\varepsilon} x^2 \quad (2.7.5)$$

Откуда
$$L = \sqrt{\frac{(Ub + Uc)\varepsilon}{4\pi eN^*}} \quad (2.7.6)$$

При отсутствии внешнего напряжения, в условиях равновесия, заполнение уровней электронами определяется их положением относительно уровня Ферми: уровень заполнен электронами там, где он расположен существенно (больше, чем kT) ниже уровня Ферми и не заполнен там, где выше. После включения обратного напряжения через некоторое время установится новое заполнение уровней. Процесс установления равновесия определяется следующими процессами: 1) тепловым выбросом электронов с уровня в зону проводимости; 2) захватом электронов из зоны проводимости на уровень; 3) тепловым выбросом дырок с уровня в валентную зону; 4) захват дырок из валентной зоны на уровень.

Если каким-либо образом, например, путем кратковременного уменьшения приложенного напряжения на величину U_p на некоторое время t_p (называемое длительностью заполняющего импульса или *refilling pulse duration*), изменить заполнение глубоких уровней в ОПЗ, то после устранения причины неравновесного заполнения уровней коэффициент заполнения f будет

релаксировать к своему стационарному значению за счет эмиссии носителей заряда в соответствующие зоны. При заполнении глубокого уровня электронами $f_n(0)=1$. $f_n(t)$ релаксирует:

$$f_n(t) = \exp(-e_n t) = \frac{N^*}{N} \quad (e_n \gg e_p) \quad (2.7.7)$$

где N^* – концентрация электронов, N – концентрация глубоких уровней, e_n – скорость эмиссии электронов. Скорость теплового выброса электронов в зону проводимости зависит от энергии ионизации по экспоненциальному закону:

$$e_n = \sigma_n \frac{v_n^{th}}{g_n} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT}\right) \quad (2.7.8)$$

$$\text{где } N_c = 2 \left(\frac{2\pi mk}{\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2}, \quad \langle v_{th} \rangle = \sqrt{\frac{3k}{m}} T^{1/2}.$$

Поэтому в исходном состоянии уровень не заполнен электронами почти во всем слое объемного заряда.

Принцип метода DLTS заключается в том, что постоянная времени термоопустошения очень быстро изменяется с температурой, а время наблюдения сигнала релаксации ограничено. Поэтому, если измеряется разница величины емкости Шоттки контакта между двумя последовательными моментами времени (концепция «временного окна»), то выходной сигнал в ходе сканирования по температуре будет наблюдаться только в узком температурном диапазоне, в котором постоянная времени релаксации будет сравнима по порядку величины с временным интервалом ее наблюдения, так как при низких температурах за время наблюдения релаксация еще не происходит, а при высокой – она начинается раньше момента начала наблюдения.

Для реализации этого принципа используется чередование импульсов, заполняющих глубокие центры и опустошающие их. Захват и эмиссия носителей схематически представлены на Рис.2.7.2 для полупроводника n-типа, содержащего акцепторные электронные состояния («электронные ловушки»). В

стационарном случае (steady-state), когда к диоду приложено напряжение U_b (диод обратен смещен), ловушки в обедненном слое расположены выше уровня Ферми, поэтому они не заполнены (Рис.2.7.2(а)). Прикладывая «заполняющее» напряжение U_p (Рис.2.7.2(б)) уменьшают ширину обедненного слоя, в результате чего электроны захватываются на глубокий уровень.

После окончания заполняющего импульса напряжение возвращается к исходному значению U_b (Рис.2.7.2(г)), заполненные ловушки лежат в обедненном слое как показано на Рис.2.7.2(в). Происходит термическая эмиссия захваченных электронов в зону проводимости, где они мгновенно уносятся электрическим полем. Этот процесс наблюдается в виде релаксации емкости (Рис. 2.7.2 (д)).

Экспериментально скорость эмиссии может быть определена из анализа временной зависимости релаксации емкости.

Относительное изменение емкости диода Шоттки составит:

$$\frac{\Delta C(t)}{C} = \frac{N}{2n_d} \exp(-e_n t) \quad (2.7.9).$$

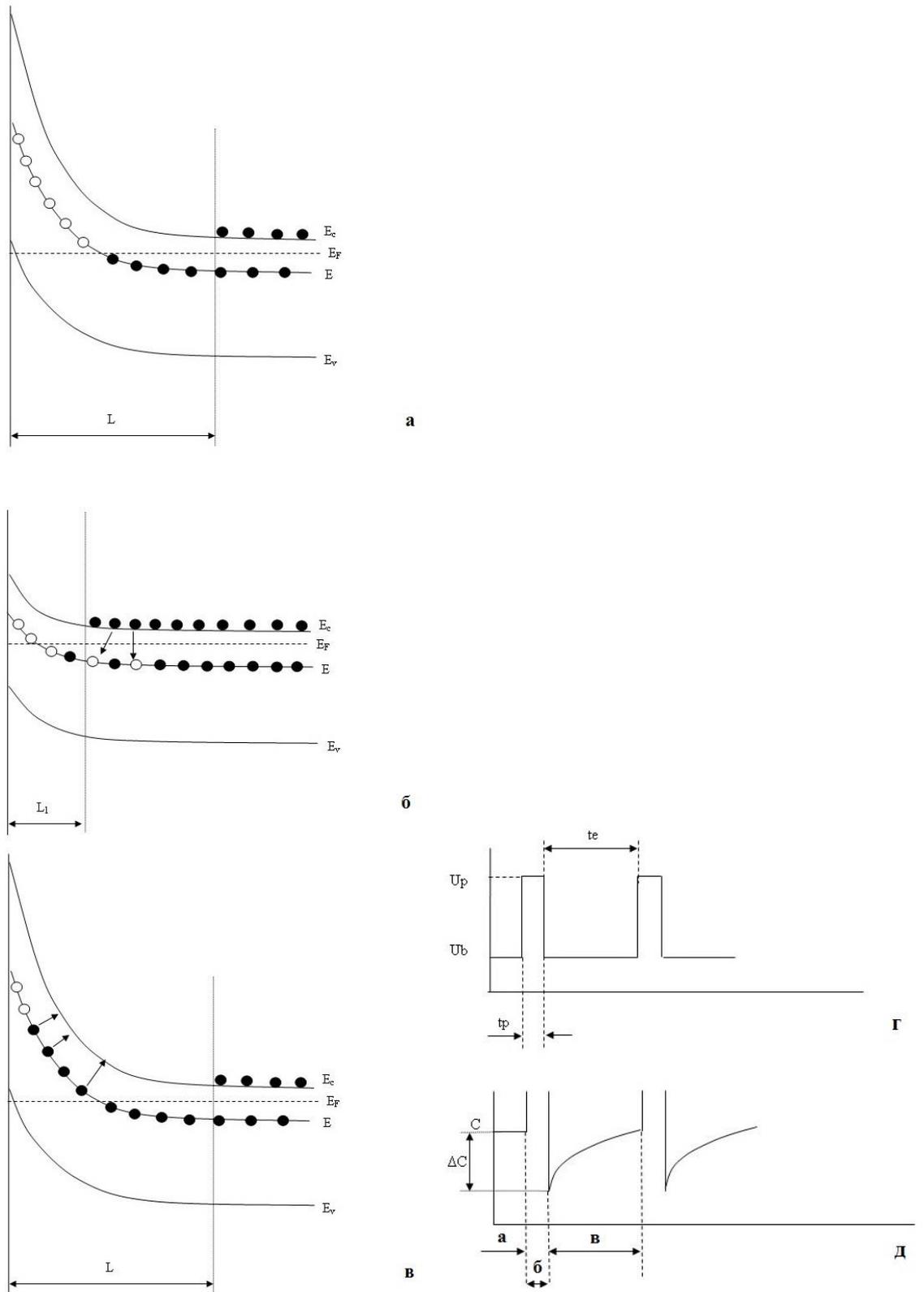


Рисунок 2.7.2. Заполнение глубокого уровня электронами в полупроводнике n-типа: (а) стационарный случай $U_p=0$, (б) $U_p \neq 0$; (в) эмиссия электронов в зону проводимости после «снятия» заполняющего импульса; (г) изменение напряжения, прикладываемого к диоду Шоттки, (д) изменение емкости диода, обусловленное обменом электронами между уровнем и зоной проводимости.

Для изолированных точечных дефектов эта релаксация экспоненциальна во времени, а для протяженных дефектов типа дислокаций, преципитатов процесс заполнения ловушек может быть неэкспоненциальным [30].

Измерение спектров DLTS осуществляется путем сканирования образца по температуре. DLTS спектр получается путем построения выходного корреляционного сигнала $K(e_n) \sim \int_0^{te} \Delta C(t) F(t) dt$ от температуры. Здесь $F(t)$ – функция, задающая «временное окно»: в качестве корреляционной функции в простейшем случае используют нечто близкое к Фурье преобразованию. Мы использовали следующую функцию:

$F(t)=0$ при $0 < t < te/8$; $=1$, при $te/8 < t < 3te/8$; $=0$, при $3te/8 < t < 5te/8$; $=-1$, при $5te/8 < t < 7te/8$; $=0$, при $7te/8 < t < te$.

Функция K имеет максимум, когда скорость эмиссии $e_n = (0.425te)^{-1}$. При изменении температуры e_n сильно меняется (см. уравнение 2.7.8) и при определенной температуре T_{\max} , когда $e_n = (0.425te)^{-1}$, наблюдается пик (максимум) на DLTS спектре. При изменении корреляционного времени te , или частоты повторения заполняющих импульсов $F=1/(te+tp)$ (как правило, длительность заполняющего импульса tp намного короче te) температура T_{\max} , при которой DLTS сигнал достигает максимума, смещается. Таким образом, можно построить зависимость скорости эмиссии как функции температуры.

Анализируя скорость эмиссии как функцию температуры, можно получить энергию активации, соответствующую энергетической глубине электронных уровней (состояний). На практике DLTS спектры измеряются при сильно разных (отличающихся на порядки) частотах следования импульсов, и строятся Аррениусовские зависимости в шкале $\log(e_{n(p)}/T_{\max}^2)$ от $1000/T_{\max}$ для всех наблюдаемых пиков DLTS спектров. Значения энергии активации для исследуемых глубоких центров можно рассчитать из наклонов полученных прямых (зависимостей Аррениуса), а сечения захвата – из их пересечений с осью ординат.

Путем изменения U_b , U_p , и длительности заполняющих импульсов t_p , можно исследовать распределение ловушек по глубине в обедненном слое, установить характер глубоких уровней (донорные или акцепторные), исследовать кинетику захвата на них электронов (или дырок).

Строя зависимость $1/C^2$ от U_b можно определить n_d (концентрацию легирующей примеси) и U_c .

Для измерения спектров DLTS нами использовался самодельный DLTS спектрометр, работающий по стандартной схеме и состоящий из измерителя емкости (CV-plotter 410) на частоте 1 МГц и системы регистрации и управления, реализованной на базе стандартного персонального компьютера.

Во всех случаях спектры DLTS измерялись при напряжении обратного смещения $U_b=5В$. Толщина обедненного слоя при этом составляет порядка 7мкм. Для определения кинетики захвата носителей на глубокий центр длительность заполняющего импульса изменялась от 0.003мс до 1мс. Для определения параметров глубокого центра частота следования импульсов менялась от 1.9 до 130Гц.

2.8. Измерение карт диффузионной длины L_D неосновных носителей заряда методом измерения тока, наведенного лазерным пучком в диодах Шоттки

В силу того, что кристаллический кремний - не прямозонный материал, электрон-дырочная рекомбинация происходит в нем, в основном, на различных дефектах и величина диффузионной длины неосновных носителей тока L_D дает возможность судить о концентрации дефектов и их сечениях захвата (усредненных по объему порядка L_D^3). Таким образом, измерения величины L_D дает важную информацию о концентрации и параметрах дефектов.

Для измерения пространственного распределения («карт») величины L_D в наших образцах, мы использовали метод измерения тока, наведенного лазерным пучком в диодах Шоттки. Он заключается в измерении тока

короткого замыкания, возникающего в диоде Шоттки, при сканировании его поверхности тонко сфокусированным лазерным пучком. Для этих измерений, слой металла, образующего Шоттки контакт, делается достаточно тонким, чтобы свет проникал в образец достаточно хорошо.

Метод LBIC позволяет получать количественные карты распределения диффузионной длины L_D неосновных носителей заряда, возбуждаемых в образце лазерным пучком. Поскольку $L_D = (D_e \cdot \tau_e)^{1/2}$, где τ_e – время жизни неосновных носителей заряда, а D_e – их коэффициент диффузии (при комнатной температуре D_e порядка $33 \text{ см}^2/\text{с}$ для электронов и порядка $12 \text{ см}^2/\text{с}$ для дырок), получив карту значений L_D можно вычислить и карту распределения среднего времени жизни. Когда мы говорим о «среднем времени жизни», мы имеем ввиду усреднение по объему порядка L_D^3 . Таким образом, пространственное разрешение этого метода определяется не диаметром лазерного пятна, а величиной L_D .

Рассмотрим, как зависит ток I_{LBIC} , наведенный лазерным пучком, от L_D . Пусть поток фотонов в пучке равен F , а коэффициент их проникновения в образец через Шоттки контакт равен β . Поскольку коэффициент преломления света $n = \epsilon^{1/2}$ в кремнии очень велик (порядка 3.5), лазерный луч, проникший в образец, становится почти не расходящимся (см. Рис.2.8.1).

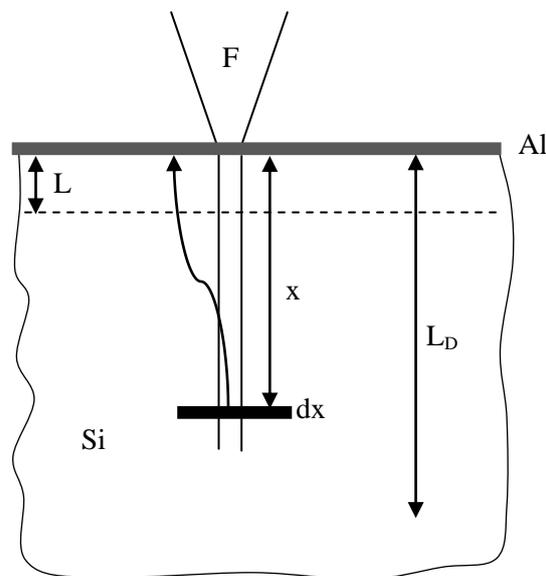


Рисунок 2.8.1. Схематическое изображение принципа работы метода LBIC.

Скорость генерации неосновных носителей тока (пусть, для определенности это будут дырки, т.е. образец будет n-типа), на глубине “ x ” от поверхности образца будет:

$$G = \alpha \cdot \beta \cdot F \cdot \exp(-\alpha x) \quad (2.8.1)$$

Где α - коэффициент поглощения лазерного света в образце (в см^{-1}). Возникшие на глубине x неосновные носители (дырки) будут диффундировать к границе обедненного слоя Шоттки контакта, находящегося на глубине L .

Ниже мы будем учитывать, что величина L , вычисляемая по формуле (2.7.6), в наших образцах не превышает 2-3 микрона и много меньше как величины L_D , так и глубины проникновения ($1/\alpha$) лазерного излучения. Кроме того, мы будем учитывать, что толщина наших образцов h много больше, чем L_D и $1/\alpha$.

В процессе диффузии дырки будут рекомбинировать с электронами, и только их часть, порядка $\exp(-x/L_D)$, достигнет контакта Шоттки (границы обедненного слоя) и даст вклад в ток I_{LBIC} .

Таким образом, полный ток через Шоттки диод, будет равен:

$$I_{LBIC} = e\beta F \int \exp(-\alpha x) \cdot \exp(-x/L_D) dx \quad (2.8.2)$$

После вычисления интеграла (поскольку $L \ll (L_D \text{ и } 1/\alpha) \ll h$, интеграл можно считать примерно от нуля до бесконечности) имеем:

$$I_{LBIC} = \frac{e\beta F}{1 + 1/\alpha L_D} \quad (2.8.3)$$

На Рис. 2.8.2 приведены зависимости тока I_{LBIC} от диффузионной длины L_D для лазеров с разной длиной волны. Для корректного определения величины L_D из величины LBIC тока I_{LBIC} нужно выбрать длину волны лазера такой, чтобы коэффициент зона-зонного поглощения α лазерного пучка в образце был меньше или порядка $1/L_D$.

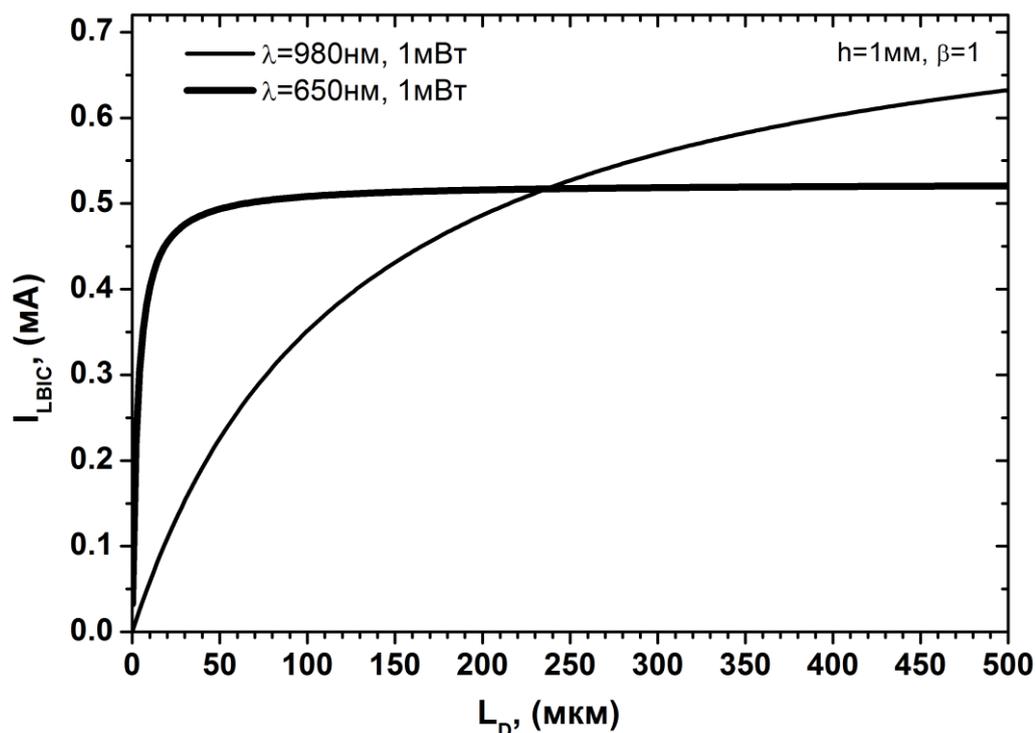


Рисунок 2.8.2. Расчетная зависимость тока, наведенного лазерным пучком от диффузионной длины неосновных носителей тока для лазеров с длиной волны 980нм и 650нм.

Среднее значение L_D усредненное по объему порядка L_D^3 имеет ясный физический смысл, когда расстояние между дефектами, определяющими электрон-дырочную рекомбинацию, существенно меньше L_D . В случае точечных дефектов и примесей, растворенных в объеме образца, такая ситуация реализуется всегда. Зная L_D и сечения захвата электронов и дырок этими примесями, можно рассчитать концентрацию этих примесей, используя Shockley-Read-Hall - модель рекомбинации (например, [70, 71]).

В случае протяженных дефектов, таких как дислокации, такая ситуация реализуется очень часто, но не всегда. В частности, в некоторых из наших образцов, плотность дислокаций была порядка $N_D \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ и в таких образцах расстояние между дислокациями $R_D = (N_D)^{-1/2}$ могло быть больше L_D . В этом случае можно использовать теорию, развитую в [72], чтобы вычислить «рекомбинационную силу» (recombination strength) дислокации из данных LBIC. После этого можно использовать теорию, развитую в [16], чтобы оценить

концентрацию дефектов с глубокими уровнями и примесей на дислокации в пересчете на единицу длины дислокации.

Для измерения LBIC на рабочей поверхности образцов мы формировали Шоттки контакты путем напыления в вакууме полупрозрачного слоя алюминия (для p-Si) или золота (для n-Si). Процедура была во многом аналогична приготовлению Шоттки контактов для измерений DLTS. Перед напылением Шоттки контактов образцы промывались в ацетоне, этаноле, растворе $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{NH}_4\text{OH}$ в ультразвуковой ванне, химически полировались в $7\text{HNO}_3:1\text{HF}$ – 10сек и выдерживались в растворе $10\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$.

Поскольку величина β обычно неизвестна, т.к. сильно зависит от толщины слоя металла, образующего Шоттки контакт, то мы всегда одновременно с исследуемым образцом напыляли Шоттки контакт такой же толщины на некий эталонный образец с известной диффузионной длиной L_{Det} и LBIC-ток I_{et} и I_{samp} измерялся на обоих образцах. В этом случае диффузионная длина в исследуемом образце может быть вычислена следующим образом:

$$L_D = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{I_{\text{samp}}}{I_{\text{et}} \left(1 + \frac{1}{\alpha L_{\text{Det}}} \right) - I_{\text{samp}}} \quad (2.8.4).$$

Измерение LBIC проводилось с использованием 2 лазеров с длинами волн 650нм и 980нм, глубина проникновения которых составляла порядка 10 и 150мкм соответственно.

Для измерений LBIC мы использовали специально изготовленную нами для этого установку. Она состояла из подвижного предметного столика от оптического микроскопа, на котором закреплялся образец. Столик приводился в движение двумя шаговыми моторами, управляемыми компьютером. Столик мог позиционироваться с шагом 2.5 микрона. Излучение соответствующих полупроводниковых лазеров фокусировалось на поверхности образца при помощи одного из каналов бинокулярного микроскопа МБС-4. Размер лазерного пятна был порядка 5микрон.

Лазерное излучение модулировалось с частотой порядка 300 Гц. LBIC ток I_{LBIC} измерялся при помощи lock-in усилителя на частоте модуляции лазера. Самодельная компьютерная программа передвигала столик по двум осям и регистрировала ток, что позволяло затем вычислять и строить карты величины L_D для отсканированных областей образца.

2.9. Компьютерное моделирование процессов диффузии примесей

Для анализа результатов по экспериментальному измерению профилей концентрации вводимых нами примесей (Au, Ni) мы использовали компьютерное моделирование процессов диффузии и определяли некоторые параметры (например, начальную концентрацию вакансионных дефектов в образцах) путем стандартной fit-процедуры, на основе наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных профилей при изменении подгоночных параметров.

Для расчетов мы использовали стандартный набор уравнений для описания одномерной диффузии атомов примесей металлов «M» в кремнии за счет их реакций с собственными межузельными атомами кремния «I» по “kick-out” механизму [39]:



А также, за счет их реакций с вакансиями атомов кремния V по механизму «Frank-Turbull» [61]:



Здесь индекс «i» означает положение атома металла (Au, Ni) в межузельной позиции решетки кремния, а «s» - его положение в узле решетки кремния.

Использовался следующий набор уравнений:

$$\frac{d[M_s]}{dt} = G_{M-I} + G_{M-V} \quad (2.9.3)$$

$$\frac{d[M_i]}{dt} = -G_{M-I} - G_{M-V} + D_{M_i} \cdot \frac{d^2[M_i]}{dx^2} + G_{M-D} \quad (2.9.4)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = G_{M-I} + D_I \cdot \frac{d^2[I]}{dx^2} - G_{I-D} - K_{IV} \cdot ([I] \cdot [V] - [I]_{eq} \cdot [V]_{eq}) \quad (2.9.5)$$

$$\frac{d[V]}{dt} = -G_{M-V} + D_V \cdot \frac{d^2[V]}{dx^2} - G_{V-D} - K_{IV} \cdot ([I] \cdot [V] - [I]_{eq} \cdot [V]_{eq}) \quad (2.9.6)$$

Коэффициент G_{M-I} описывает скорость kick-out реакции $M_i \leftrightarrow M_s + I$:

$$G_{M-I} = K_{M-I} \cdot \left([M_i] - [M_s] \cdot \frac{[I]}{[I]_{eq}} \cdot \frac{[M_i]_{eq}}{[M_s]_{eq}} \right) \quad (2.9.7)$$

Здесь мы пренебрегли Fermi-level эффектом, поскольку уровень легирования наших образцов мал по сравнению с собственной концентрацией электронов и дырок при температуре диффузии ($n_i \approx 7.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T=700^\circ\text{C}$).

Скорость генерации G_{M-V} описывает скорость реакции $M_i + V \leftrightarrow M_s$:

$$G_{M-V} = K_{M-V} \cdot \left([M_i] \cdot \frac{[V]}{[V]_{eq}} \cdot \frac{[M_s]_{eq}}{[M_i]_{eq}} - [M_s] \right) \quad (2.9.8)$$

Согласно [63] коэффициент K_{IV} , описывающий рекомбинацию $I+V \leftrightarrow 0$ в объеме кристалла (не на дислокации или поверхности) при используемых нами температурах настолько мал ($< 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ при 700°C), что не существенен в наших вычислениях.

Скорости генерации G_{I-D} и G_{V-D} соответствуют взаимодействию вакансий и межузельных атомов кремния с дислокациями. Для их оценки мы считали, что ядра дислокаций являются идеальными стоками для I и V [73].

Поэтому, для вычисления G_{I-D} мы использовали следующее соображение:

Предположим, что дислокация для межузельных атомов (как и для вакансий) представляет собой “черный” цилиндр с неким радиусом R_{\min} . Величина R_{\min} – это расстояние от дислокации, где притягивающий потенциал для межузельных атомов (за счет поля упругих напряжений) больше чем $2kT$. (Если мы пренебрежем упругим взаимодействием, то R_{\min} должен быть порядка одного параметра решетки a в Si). Тогда, полный поток F_I межузельных атомов Si к единичной длине дислокации будет порядка:

$$F_I = 2\pi R_{\min} \frac{D_I}{a} \cdot ([I]_{R_{\min}} - [I]_{eq}) \quad (2.9.9)$$

Здесь $[I]_{eq}$ – равновесная концентрация межузельных атомов Si, $[I]_{R_{\min}}$ – концентрация межузельных атомов Si на расстоянии R_{\min} от дислокации, D_I – коэффициент диффузии межузельных атомов кремния, a – параметр решетки кремния. Мы полагали, что длина прыжка диффузии порядка постоянной решетки a , так что частота прыжков порядка (D_I/a^2) . Чтобы вычислить поток F_I исходя из некой средней концентрации $[I]$ на расстоянии порядка половины расстояния между дислокациями, мы должны учесть, что на расстоянии $r > R_{\min}$ от дислокации, поток F_I определяется градиентом концентрации:

$$F_I = 2\pi r D_I \cdot \frac{d[I]}{dr} \quad (2.9.10)$$

Полагая что $[I]_r \approx [I]$ на некоем расстоянии существенно большем, чем R_{\max} , получим:

$$[I]_{R_{\min}} = [I] - F_I \ln \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right) \cdot \frac{1}{2\pi D_I} \quad (2.9.11)$$

Обычно мы считали, что $R_{\max} \approx 0.5/N_D^{1/2}$, где N_D – плотность дислокаций. В итоге можно получить:

$$F_I = 2\pi R_{\min} \frac{D_I}{a} \cdot ([I] - [I]_{eq}) / \left(1 + 2\pi R_{\min} \cdot \frac{D_I}{a} \cdot \ln \frac{R_{\max}}{R_{\min}} \cdot \frac{1}{2\pi D_I} \right)$$

Или:

$$F_I = 2\pi R_{\min} \frac{D_I}{a} \cdot ([I] - [I]_{eq}) / \left(1 + \frac{R_{\min}}{a} \cdot \ln \frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right) \quad (2.9.12)$$

Величина G_{I-D} равна $F_I \cdot N_D$. Таким образом:

$$G_{I-D} = 2\pi N_D D_I \cdot ([I] - [I]_{eq}) / \left(1 + \ln \frac{R_{\max}}{a} \right) \quad (2.9.13)$$

Выражение для G_{V-D} получается аналогично G_{I-D} .

Скорость генерации G_{M-D} соответствует реакции атомов металла с ядрами дислокаций. Ее можно оценить аналогично G_{V-D} и G_{I-D} . Однако мы при этом должны учесть конечное число мест N_{core} в ядре дислокации для атомов металла, принцип сохранения числа атомов металла и заданную величину энергии связи E_{M-D} атома металла с ядром дислокации. Поэтому, мы должны вместо члена $([I]-[I]_{eq})$ в уравнении для G_{I-D} , в уравнении для G_{M-D} использовать более сложную комбинацию:

$$G_{M-D} \approx 2\pi N_D R_{min} \frac{D_M}{a} \cdot \left([M_i] \cdot \frac{N_{core} - [M_D]}{N_{core}} - [M_D] \cdot \frac{C_L}{N_{core}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{MD}}{kT} + \frac{\Delta S}{k}\right) \right) / \left(1 + \frac{R_{min}}{a} \ln \frac{R_{max}}{R_{min}} \cdot \frac{N_{core} - [M_D]}{N_{core}} \right) \quad (2.9.14)$$

где $C_L \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число узлов решетки в кристалле кремния на единицу объема, N_{core} – число мест в ядре дислокации на единицу ее длины (N_{core} порядка $1/a$), $[M_i]$ – концентрация межузельных атомов металла, $[M_D]$ – число атомов металла, захваченных дислокацией на единицу ее длины, (таким образом, $[M_D] \cdot N_D$ соответствует средней концентрации атомов металла, захваченных дислокациями в единице объема образца).

Предполагая, что $R_{min} \approx a$ и $N_{core} \approx 1/a$, получим:

$$G_{M-D} \approx 2\pi N_D D_M \cdot \left([M_i] \cdot (1 - a[M_D]) - [M_D] \cdot a C_L \cdot \exp\left(-\frac{E_{MD}}{kT} + \frac{\Delta S}{k}\right) \right) / \left(1 + \ln \frac{R_{max}}{a} \cdot (1 - a[M_D]) \right) \quad (2.9.15)$$

Здесь E_{MD} – это выигрыш в энергии при захвате межузельного атома металла в ядро дислокации.

Данные для равновесных концентраций и коэффициентов диффузии вакансий и межузельных атомов кремния мы взяли из публикаций [62, 74]:

$$D_V = 0.4 \cdot \exp(-1.47 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с} \quad (2.9.16)$$

$$[V]_{eq} = 7.5 \cdot 10^{22} \exp(-2.56 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.17)$$

$$D_I = 1.48 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1.77 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с} \quad (2.9.18)$$

$$[I]_{eq} = 10^{23} \cdot \exp(-3.18 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.19)$$

Данные по растворимости и коэффициенты диффузии золота мы взяли из [37, 38]:

$$[\text{Au}_s]_{\text{eq}} = 6.4 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-1.9 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.20)$$

$$[\text{Au}_i]_{\text{eq}} = 6.4 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-2.7 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.21)$$

$$D_{\text{Aui}} = 8.7 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-0.4 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^2/\text{с} \quad (2.9.22)$$

Данные по растворимости и коэффициенты диффузии никеля мы взяли из [45, 46]:

$$[\text{Ni}_s]_{\text{eq}} = 10^{26} \cdot \exp(-3.1 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.23)$$

$$[\text{Ni}_i]_{\text{eq}} = 1.23 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-1.68 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^{-3} \quad (2.9.24)$$

$$D_{\text{Nii}} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0.47 \text{ эВ/кТ}) \text{ см}^2/\text{с} \quad (2.9.25)$$

ГЛАВА 3

Распределение ростовых дефектов и диффузия никеля как метод детектирования неравновесных ростовых вакансионных дефектов в кремнии

3.1. Введение

В настоящей диссертационной работе мы проводили исследования электрических свойств дислокаций в образцах с хорошо контролируемой плотностью дислокаций, с хорошо определенными типами дислокаций и хорошо определенной морфологией дислокационной структуры. Благодаря этому, в частности, нам удалось разделить вклад в электронные свойства образцов самих дислокаций от точечных дефектов в плоскостях движения дислокаций, которые образовывались в процессе движения дислокаций.

Однако, для достижения этого, мы должны были довольствоваться довольно низкой плотностью дислокаций. В силу этого обстоятельства, для наших исследований нам были нужны достаточно совершенные исходные кристаллы с малой концентрацией ростовых дефектов и неконтролируемых электрически активных примесей.

Поэтому, все используемые в работе исходные кристаллы кремния были сначала подробно исследованы нами на предмет наличия различных ростовых дефектов.

На сегодняшний день кремний, изготавливаемый для микроэлектронной промышленности, несомненно, является самым чистым и самым совершенным кристаллическим материалом. Тем не менее, все еще существует проблема пересыщения монокристаллов кремния собственными точечными дефектами в процессе выращивания кремния. В результате, в выращенных (as-grown) монокристаллах кремния могут присутствовать различные комплексы на основе собственных точечных дефектов – вакансий (V) и межузельных атомов кремния (I) (см., например, [63], [75-77]).

В работе [78] было показано, что основными параметрами, определяющими тип собственных точечных дефектов, которыми будет пересыщен кристалл, являются скорость его роста S и осевой градиент температуры G . При S/G меньшем некоего критического значения кристалл пересыщен межузельными атомами, в противном случае – вакансиями.

Выделяют вакансионные кластеры, так называемые D-дефекты – микродефекты типа войдов с размерами 100-150 нм и агломераты избыточных собственных межузельных атомов, которые образуют дислокационные петли – A-дефекты. Их концентрация обычно ниже, чем D-дефектов, а размер на порядок больше.

Наличие ростовых дефектов может приводить к проблемам в производстве некоторых интегральных схем, например, динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) [79]. Поэтому, увеличение требований микроэлектронной промышленности к качеству кристаллов требует развития методов контроля ростовых дефектов.

Детектирование протяженных дефектов не представляет особых проблем и может быть реализовано, например, путем наблюдения рассеяния инфракрасного света в кристалле. Основную проблему обычно представляет контроль точечных малочастичных вакансионных комплексов, имеющих в выращенных кристаллах. До сих пор точно не известно, какие именно вакансионные дефекты возникают в процессе роста кристалла: кластеры из n вакансий (V_n), комплексы V_nO или какие-либо другие комплексы.

В работах [57-59], [62] для определения концентрации вакансионных дефектов в кремнии был развит метод, основанный на анализе профилей концентрации атомов золота или платины после их диффузии в образцы кремния при температурах 700-900°C.

Этот метод основан на том факте, что в присутствии неких вакансионных дефектов V_x , помимо основного механизма диффузии атомов золота на основе kick-out реакции $Au_i \leftrightarrow Au_s + I$, появляется вклад в диффузию и реакции типа $Au_i + V_x \leftrightarrow Au_s + x$. Это влияет на профиль концентрации золота в образце.

Поэтому, анализируя экспериментально измеренные профили концентрации атомов золота в образцах, можно вычислить начальную концентрацию вакансионных комплексов в этих образцах. В настоящее время этот метод уже хорошо отработан и является стандартным.

В следующем пункте этой Главы будут изложены результаты измерений концентраций вакансионных дефектов в наших исходных (as-grown FZ-Si) кристаллах, выполненные стандартным методом, основанным на диффузии золота.

Однако в процессе этих измерений у нас появилась идея усовершенствования этого метода и расширения его возможностей путем использования диффузии других металлов, в частности, никеля. Эти результаты приводятся в пунктах 3.3. и 3.4. этой Главы.

3.2. Определение вакансионных дефектов стандартным методом: измерение профилей диффузии золота, с использованием ранее предложенной методики

Используемые в настоящих исследованиях кристаллы кремния были выращены методом бестигельной зонной плавки (FZ) в условиях, позволяющих ожидать повышенную концентрацию вакансий в их центральных областях и малую концентрацию вакансий на периферии. Поскольку элементарные вакансии V в кремнии имеют очень высокий коэффициент диффузии даже при комнатной температуре, нельзя ожидать их наличие в as-grown образцах. Понятно, что при охлаждении кристалла, вакансии диффундируют по объему образца и взаимодействуют как друг с другом, так и с имеющимися в заметных концентрациях электрически неактивными примесями, такими как, например, кислород, которого даже в FZ-Si порядка 10^{16} см^{-3} . Поскольку до сих пор точно неизвестно, какие именно ростовые вакансионные дефекты могут присутствовать в наших as-grown кристаллах – комплексы V_n , V_nO или еще что-то, будем условно называть их V_x .

Следует отметить, что до термических обработок концентрация дефектов с глубокими уровнями по данным DLTS в исходных (as-grown) образцах была ниже 10^{10} см^{-3} во всех областях кристалла (Рис.3.2.1).

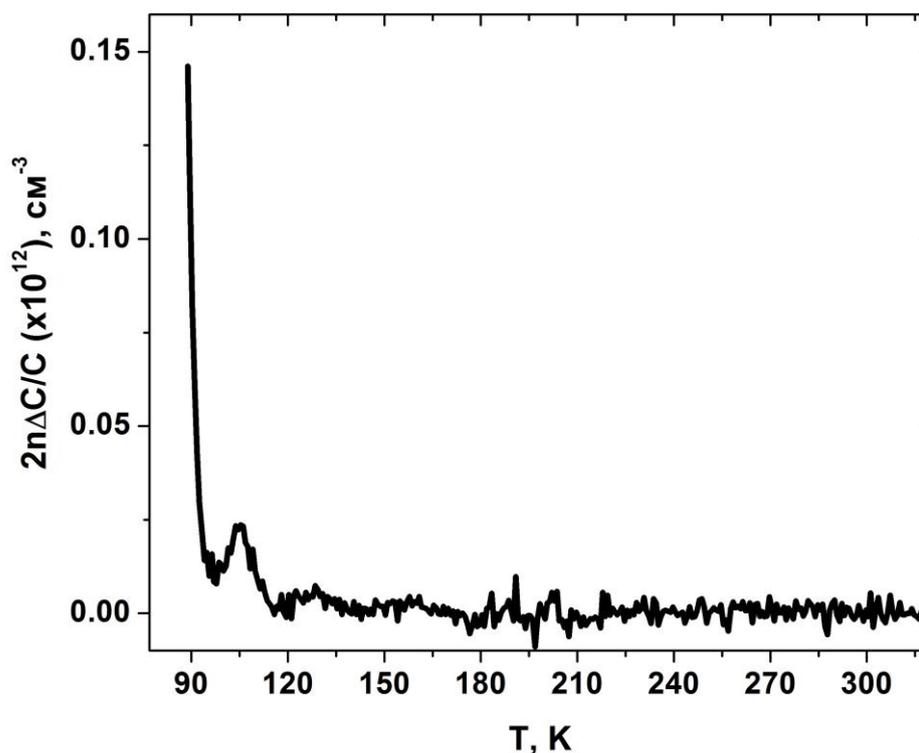


Рисунок 3.2.1. Спектр DLTS as-grown образца. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

Для определения неравновесной концентрации ростовых вакансионных дефектов $[V_x]$ в данном кристалле и последующей оценки эффективности нового метода использовалась стандартная методика определения концентрации вакансионных дефектов $[V_x]$ из зависимости концентрации атомов золота в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь образца после диффузии золота.

Диффузия золота проводилась при $T_{\text{dif}}=700^\circ\text{C}$ в течение 120 мин. На Рис.3.2.2 приведен для примера, типичный спектр DLTS, измеренный после диффузии золота на одном из контактов на глубине 20мкм от поверхности, с которой проводилась диффузия. В спектре преобладает пик при $T \approx 254\text{К}$ (для $e_n=2.79\text{с}^{-1}$), который соответствует хорошо известному из литературы

акцепторному уровню Au_s с энергией $E=E_C-0.54$ эВ [51, 52]. Концентрация атомов золота в узле решетки $[Au_s]$ определялась из амплитуды этого пика.

Для получения информации о распределении вакансионных дефектов вдоль радиуса кристалла, нами проводились измерения спектров DLTS на нескольких контактах Шоттки (1 - 10), расположенным на разных расстояниях l от края слитка вдоль его радиуса (см. Рис.2.2.1). На Рис.3.2.3. показана зависимость концентрации атомов золота от расстояния l от края кристалла к его центру, измеренная во всех случаях на глубине 20 микрон под поверхностью, с которой проводилась диффузия золота.

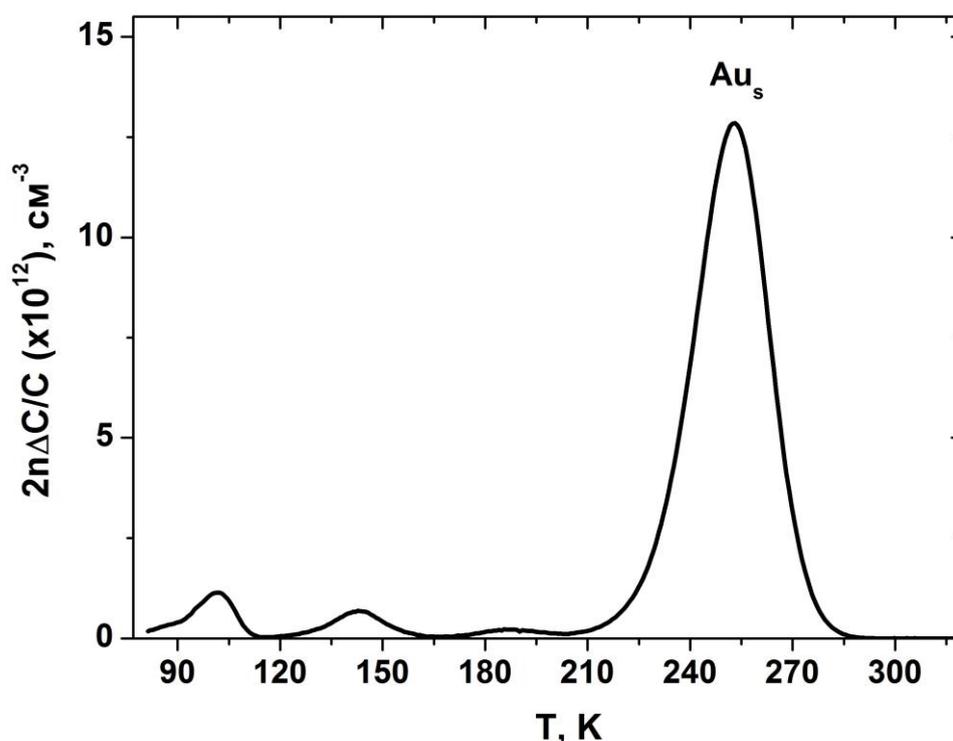


Рисунок 3.2.2. Типичный спектр DLTS, наблюдавшийся после диффузии золота ($T_{dif}=700^\circ\text{C}$, $t_{dif}=120$ мин) в одном из образцов n-Si. Измерен на контакте 9 ($l=19\text{мм}$) на глубине $d=20$ мкм. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.79\text{с}^{-1}$ ($t_e=152\text{мс}$).

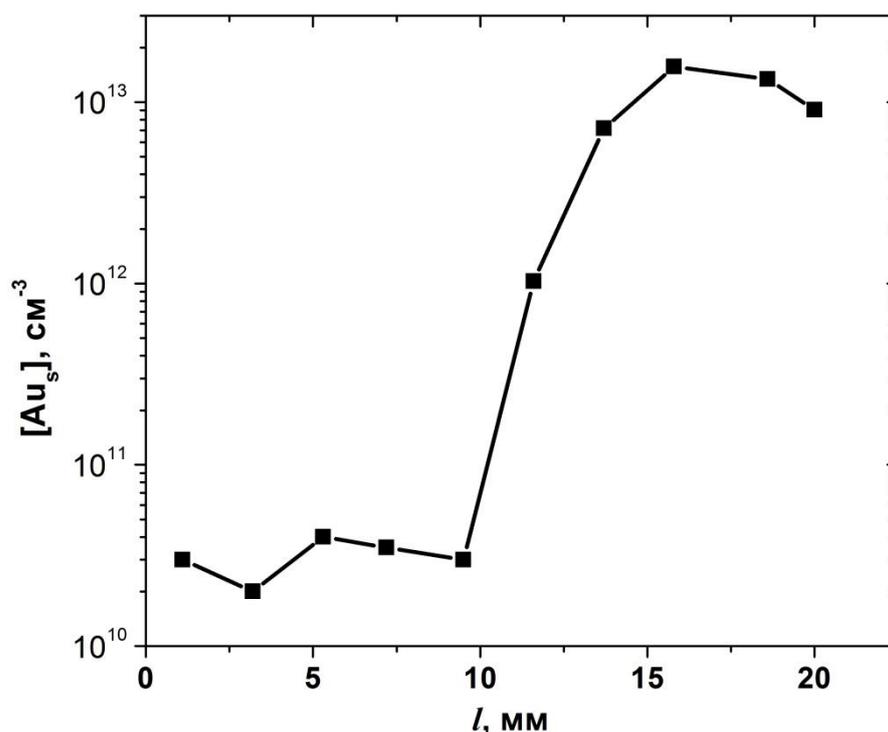


Рисунок 3.2.3. Зависимость концентрации атомов золота от расстояния l от края кристалла к его центру, измеренной во всех случаях на глубине 20 микрон под поверхностью, с которой проводилась диффузия золота.

Из Рис.3.2.3 видно, что в кристалле можно выделить две области: на расстоянии менее 12 мм от края кристалла концентрация атомов золота в узлах решетки не превышает $[Au_s] \approx (1-4) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, а ближе к центру кристалла концентрация золота на 3 порядка больше, порядка $[Au_s] \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Для вычисления концентрации ростовых вакансионных дефектов были построены профили $[Au_s]$ по глубине d от поверхности, с которой проводилась диффузия золота, для двух из 10 площадок, соответствующих расстоянию l от края кристалла равным 7 и 19 мм вдоль его диаметра (Рис.3.2.4). Для этого проводилась послойная механическая полировка образца, затем заново наносились Шоттки контакты и снова проводились DLTS измерения.

Точки на Рис.3.2.4 соответствуют экспериментальным данным $[Au_s]$, полученным методом DLTS, а непрерывные кривые – результат компьютерного моделирования процесса диффузии атомов золота с учетом их реакций с вакансиями и межузельными атомами кремния (см. §2.9) [3, 62]. Расчеты были проведены с использованием параметров для описания диффузии атомов золота

в кремнии, рассмотренных в работах [37, 38]. Подгоночными параметрами служили начальные концентрации вакансионных дефектов $[Vx]_{init}$ и межузельных атомов кремния $[I]_{init}$.

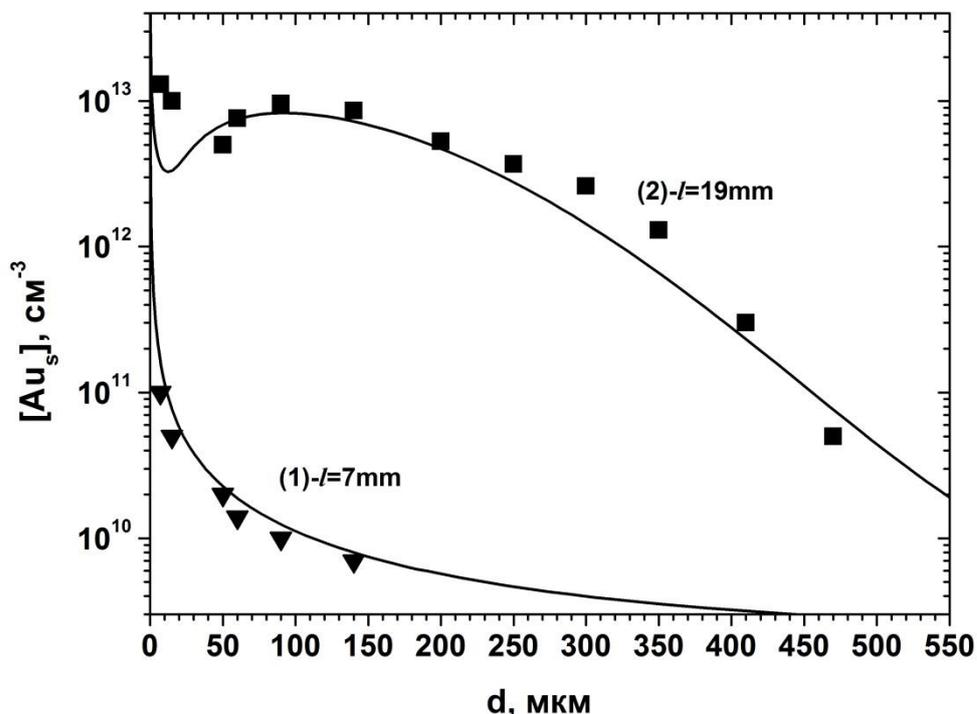


Рисунок 3.2.4. Зависимости концентрации $[Au_s]$ от расстояния d вглубь образца после диффузии золота с поверхности при 700°C в течение 120 мин: (1) расстояние от края слитка $l=7$ мм, (2) $l=19$ мм.

Кривая (1) на Рис.3.2.4 рассчитана для начальной концентрации вакансионных дефектов равной равновесной концентрации вакансий $[Vx]_{init}=[V]^{eq}$ и концентрации межузельных атомов кремния $[I]_{init}=3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Кривая (2) получена для начальной концентрации вакансионных дефектов $[Vx]_{init}=10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $[I]_{init}=[I]^{eq}$. При расчетах предполагалось, что при $T_{dif}=700^\circ\text{C}$ равновесные концентрации $[V]^{eq}$ и $[I]^{eq}$ составляют $(1-5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ [62, 80].

Таким образом, эксперименты по определению концентрации неравновесных ростовых вакансионных дефектов $[Vx]$ при помощи диффузии золота показали, что на расстоянии $l \approx (1-10)$ мм в данном кристалле кремния концентрация дефектов $[Vx]_{init} \leq 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$, и резко возрастает при $l > 12$ мм. В глубине кристалла $[Vx]_{init} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

3.3. Определение концентрации вакансионных дефектов с использованием диффузии никеля

Как следует из предыдущего параграфа, в центральных областях даже очень хороших современных as-grown кристаллов, выращенных бестигельной зонной плавкой (FZ-Si), имеется значительная концентрация (порядка 10^{13} см^{-3}) неких вакансионных дефектов V_x .

Эти дефекты не имеют глубоких электронных состояний в запрещенной зоне [81] и не обнаруживаются в DLTS спектрах исходных as-grown образцов. Однако они проявляются после диффузии золота в результате реакции $Au_i + V_x \Rightarrow Au_s + x$ и таким образом можно определить исходную концентрацию V_x -дефектов.

Спрашивается, можно ли используя такого сорта методику получить какую-то дополнительную информацию о природе и свойствах электрически неактивных V_x -дефектов? По нашему мнению, используя помимо золота, диффузию различных других переходных металлов (таких, как Fe, Mn, Ni и т.д.) можно было бы попытаться оценить внутреннюю энергию связи вакансионных комплексов, т.е. энергию «отрыва» E_{V_x} вакансии V от комплекса.

Действительно, рассмотрим реакцию $M_i + V_x \Rightarrow M_s + x$, где M - атом переходного металла, например Au или Ni. Выигрыш в энергии системы в результате реакции составляет $E_{\text{gain}} = E_{V_{\text{ac}}} - E_{V_x} + \Delta E_{M_i-s}$, где $E_{V_{\text{ac}}}$ - энергия одиночной вакансии, E_{V_x} - энергия необходимая для «отрыва» этой вакансии от комплекса V_x , и ΔE_{M_i-s} - разница в энергии атома металла в междоузлии и в узле решетки кремния. Понятно, что реакция $M_i + V_x \Rightarrow M_s + x$ будет происходить (и влиять на экспериментально измеряемую концентрацию $[M_s]$) лишь при условии, что $E_{\text{gain}} = E_{V_{\text{ac}}} - E_{V_x} + \Delta E_{M_i-s} > 0$, или $E_{V_x} < E_{V_{\text{ac}}} + \Delta E_{M_i-s}$.

Величина ΔE_{M_i-s} для разных металлов разная. Выстроив последовательность металлов в порядке уменьшения величины ΔE_{M_i-s} и проводя последовательно эксперименты с диффузией этих металлов, можно найти

границу при каких величинах $\Delta E_{\text{Mi-s}}$ реакция $\text{M}_i + \text{V}_x \Rightarrow \text{M}_s + x$, еще идет, а при каких уже нет. Таким образом, мы можем оценить величину E_{V_x} характеризующую данный вид вакансионных комплексов и таким образом разделять между собой разные типы вакансионных комплексов.

Таким образом, мы предлагаем идею создания методики характеристики вакансионных комплексов по их энергии связи.

Величину $\Delta E_{\text{Mi-s}}$ можно оценить, сравнивая энергии активации для температурных зависимостей растворимостей атомов металла в узлах решетки и в междоузлиях. Например, для золота $[\text{Au}_s]^{\text{eq}} = 6.4 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-1.9 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ и $[\text{Au}_i]^{\text{eq}} = 6.4 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-2.7 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ (см. §2.9), откуда $\Delta E_{\text{Aui-s}} = 2.7 - 1.9 = +0.8 \text{эВ}$.

Поскольку $\Delta E_{\text{Mi-s}} > 0$, атомы золота способны «вытеснить» даже собственные атомы кремния из решетки и занять их место и без участия вакансий. Поэтому концентрация золота в узлах решетки всегда больше, чем концентрация междоузельного золота $[\text{Au}_i] < [\text{Au}_s]$ и в случае равновесной концентрации вакансий доминирует kick-out механизм диффузии $\text{Au}_i \leftrightarrow \text{Au}_s + \text{I}$.

Понятно, что для атомов золота выигрыш в энергии в реакции $\text{Au}_i + \text{V}_x \Rightarrow \text{Au}_s + x + E_{\text{gain}}$ будет положительным практически для всех вакансионных комплексов, т.е. реакция с золотом позволяет определить полную концентрацию практически всех имеющихся вакансионных комплексов.

Для атомов никеля имеем $[\text{Ni}_s]^{\text{eq}} = 10^{26} \cdot \exp(-3.1 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ и $[\text{Ni}_i]^{\text{eq}} = 1.23 \cdot 10^{24} \cdot \exp(-1.68 \text{эВ}/kT) \text{ см}^{-3}$ (см. §2.9), откуда $\Delta E_{\text{Nii-s}} = 1.68 - 3.1 = -1.42 \text{эВ}$.

Таким образом, для никеля энергия $\Delta E_{\text{Mi-s}}$ на 2.22эВ ниже, чем для золота, и она отрицательна. Перейти из междоузельного положения в положение в узле атом никеля может только за счет реакции с вакансионным дефектом. Например, согласно ab-initio расчетам [48], выигрыш в энергии E_{gain} для атомов никеля в реакции с одиночной вакансией $\text{Ni}_i + \text{V} \Rightarrow \text{Ni}_s$ положительный и порядка $E_{\text{gain}} = 2.6 \text{эВ}$. Согласно тем же расчетам [48], в случае комплекса VO, у которого

энергия связи E_{Vx} порядка 2.13эВ, реакция $Ni_i+VO \Rightarrow Ni_s+O$ также будет идти, поскольку $E_{gain}=1.21\text{эВ}$ все еще положительная.

Таким образом, атомы межузельного никеля будут взаимодействовать только с теми вакансионными дефектами, энергия связи которых не слишком велика, и не будут взаимодействовать с сильно связанными вакансионными дефектами.

Ниже, в параграфе 3.4 мы приводим результаты экспериментов по взаимодействию Ni_i с ростовыми вакансионными дефектами, имеющимися в наших as-grown образцах.

Поскольку $\Delta E_{Mi-s} < 0$, то атомы никеля в кремнии в основном занимают межузельные позиции Ni_i [44]. Это означает, что если реакция $Ni_i+Vx \Rightarrow Ni_s+x$ идет, то использование диффузии никеля даст более удобный метод определения концентрации ростовых дефектов для практического использования, чем диффузия золота. В отсутствии вакансионных дефектов концентрация $[Ni_s]$ будет мала, и не будет маскировать влияние вакансионных дефектов на концентрацию $[Ni_s]$.

Поскольку концентрация $[Ni_s]$ должна напрямую отражать концентрацию $[Vx]_{init}$ этот метод может значительно упростить процедуру определения концентрации ростовых вакансионных дефектов. Кроме того, атомы Ni_i имеют большой коэффициент диффузии ($D(Ni_i)=0.002 \cdot \exp(-0.47\text{эВ}/kT)$ см²/с [45]), что позволяет проводить эксперименты при температурах порядка 600°С. Т.е., тепловой бюджет во много раз меньше, чем при использовании Au или Pt.

Разумеется, чтобы профиль распределения атомов никеля слабо зависел от $[Vx]_{init}$ концентрация $[Ni_i]$ должна значительно превышать начальную концентрацию вакансий $[Vx]_{init}$. Растворимость атомов никеля в кремнии $[Ni_i]^{eq}=1.23 \cdot 10^{24} \exp(-1.68\text{эВ}/kT)$ см⁻³ [45], следовательно, при $T_{dif}=600^\circ\text{C}$ $[Ni_i]^{eq}=2.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Концентрация электрически активных атомов Ni_s в узлах решетки в равновесных условиях согласно [44] составляет $[Ni_s]^{eq}=10^{26} \cdot \exp(-3.1\text{эВ}/kT)$ см⁻³. Тогда при $T_{dif}=600^\circ\text{C}$ $[Ni_s]^{eq}=2 \cdot 10^8$ см⁻³. Таким

образом, если концентрация вакансионных дефектов мала (меньше 10^{10} см^{-3}), то в спектрах DLTS мы не будем наблюдать линии соответствующей Ni_s вовсе.

Результаты моделирования процесса диффузии атомов никеля приведены на Рис.3.3.1. Расчеты проводились с учетом реакций атомов никеля и с вакансионными дефектами и с межузельными атомами кремния для случая равновесной начальной концентрации вакансионных дефектов $[\text{Vx}]_{\text{init}}=[\text{V}]^{\text{eq}}$ (прерывистые кривые) и для $[\text{Vx}]_{\text{init}}=10^{13} \text{ см}^{-3}$ (сплошные кривые). Показаны расчетные зависимости концентрации $[\text{Ni}_i]$, $[\text{Ni}_s]$, $[\text{I}]$ и $[\text{Vx}]$ от расстояния до поверхности образца d после диффузии Ni с поверхности. Из Рис.3.3.1 видно, что концентрация $[\text{Ni}_s]$ на глубине больше 20-30 мкм при $T_{\text{dif}}=600^\circ\text{C}$ через 60 мин диффузии должна практически совпадать с начальной концентрацией вакансионных дефектов $[\text{Vx}]_{\text{init}}$ в образце.

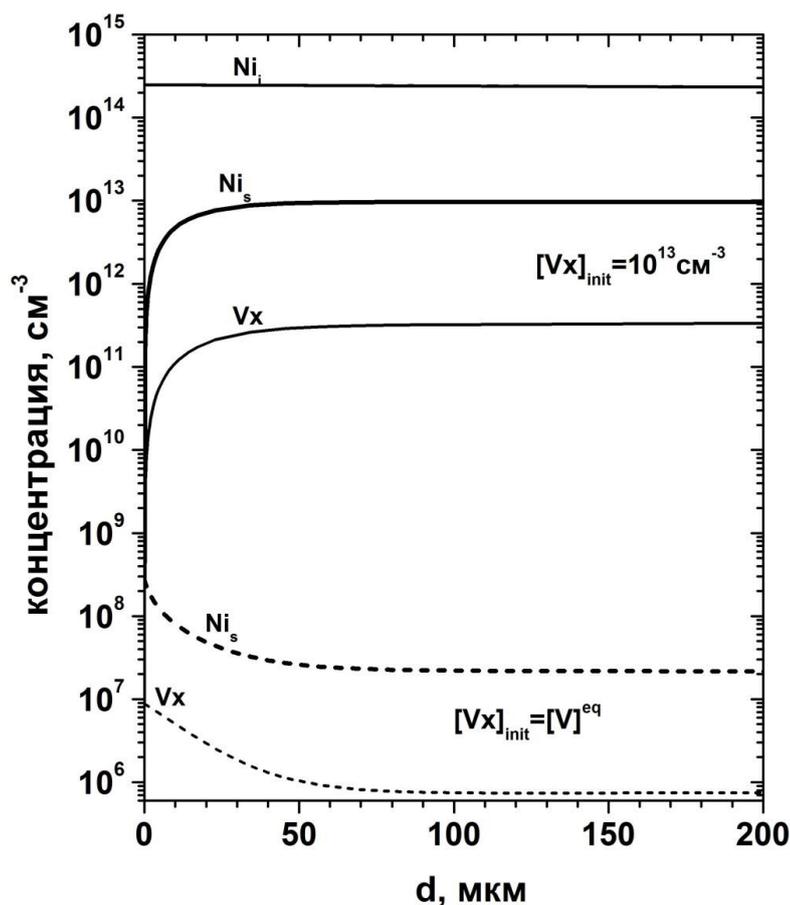


Рисунок 3.3.1. Расчетные зависимости концентрации $[\text{Ni}_i]$, $[\text{Ni}_s]$, и $[\text{Vx}]$ от расстояния до поверхности образца d после диффузии Ni с поверхности при $T_{\text{dif}}=600^\circ\text{C}$ в течение 60 мин: прерывистые кривые получены для равновесной начальной концентрации вакансионных дефектов $[\text{Vx}]_{\text{init}}=[\text{V}]^{\text{eq}}$; сплошные кривые получены для начальной концентрации $[\text{Vx}]_{\text{init}}=10^{13} \text{ см}^{-3}$.

3.4. Экспериментальные результаты, полученные с использованием диффузии никеля

На Рис.3.4.1 показан типичный спектр DLTS, измеренный на глубине $d \approx 20$ мкм после диффузии никеля при $T_{\text{dif}} = 600^\circ\text{C}$ в течение 60 мин на расстоянии $l = 16$ мм от края образца. В спектре доминирует пик при $T \approx 224\text{K}$ (для $e_n = 2.79\text{c}^{-1}$). По параметрам этот пик соответствует глубокому акцепторному уровню с энергией $E = E_c - 0.44\text{эВ}$ и сечением захвата $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-17}\text{см}^{-2}$, что хорошо коррелирует с известными литературными данными для Ni_s [44].

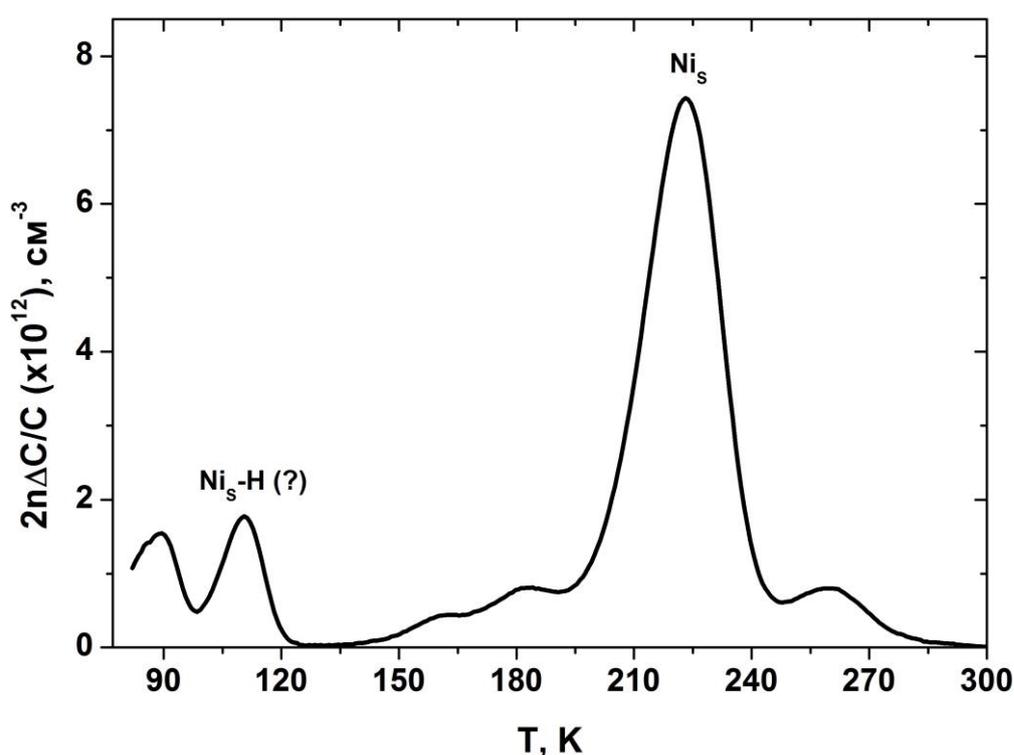


Рисунок 3.4.1. Типичный спектр DLTS, измеренный после диффузии никеля ($T_{\text{dif}} = 600^\circ\text{C}$, 60 мин) на расстоянии от края образца $l = 16$ мм. Параметры DLTS: $U_b = 5\text{В}$, $U_p = 4.8\text{В}$, $\tau_p = 0.1\text{мс}$, $e_n = 2.79\text{c}^{-1}$ ($\tau_e = 152\text{мс}$).

Остальные пики DLTS связаны с некоторыми другими паразитными примесями и комплексами. Все эти пики наблюдались также и ранее, в частности, в работе [82]. На Рис.3.4.2 приведены зависимости Аррениуса для всех 6 пиков, наблюдаемых в наших образцах (прямые с символами) и данные из работы [82] (сплошные прямые). К сожалению, природа этих пиков, за исключением пика при 224К, не обсуждается в этой работе. Но, как следует из

измерений их концентрации от глубины, все они расположены вблизи поверхности.

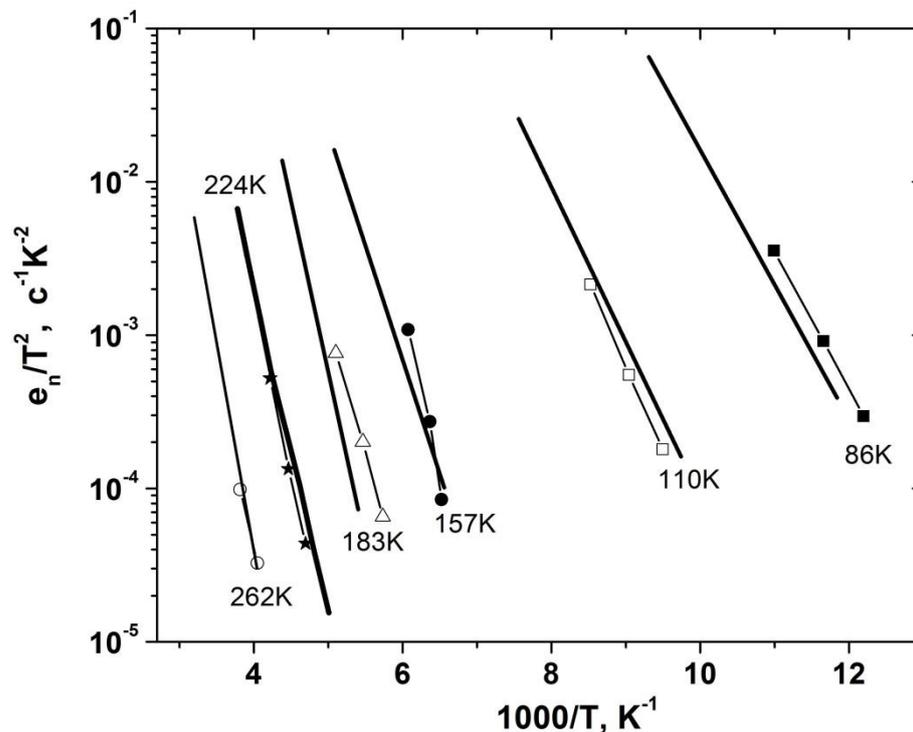


Рисунок 3.4.2. Зависимости Аррениуса для пиков DLTS, наблюдаемых после диффузии никеля в п-кремни. Сплошные кривые соответствуют литературным данным [82].

Согласно, [83], пик в области 110K, ($E=E_c-0.21$ эВ и $\sigma \approx 10^{-15}$ см⁻²) вероятно связан с комплексом Ni-H, возникающим за счет реакции никеля с водородом при химической полировке образца. В работе [84] выдвинуто предположение, что все пики, кроме пика 224K связаны с комплексами никель-водород, что согласуется с теоретическими предсказаниями [85].

Таким образом, концентрацию атомов никеля в узлах решетки кремния мы определяли из амплитуды DLTS пика 224K.

На Рис.3.4.3 представлена экспериментально полученная зависимость концентрации атомов никеля в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь одного из образцов после диффузии никеля с его поверхности при температуре $T=600^\circ\text{C}$. Видно, что на глубине $d>20\text{мкм}$, $[\text{Ni}_s]$ слабо зависит от глубины (меняется менее чем на 15-20%).

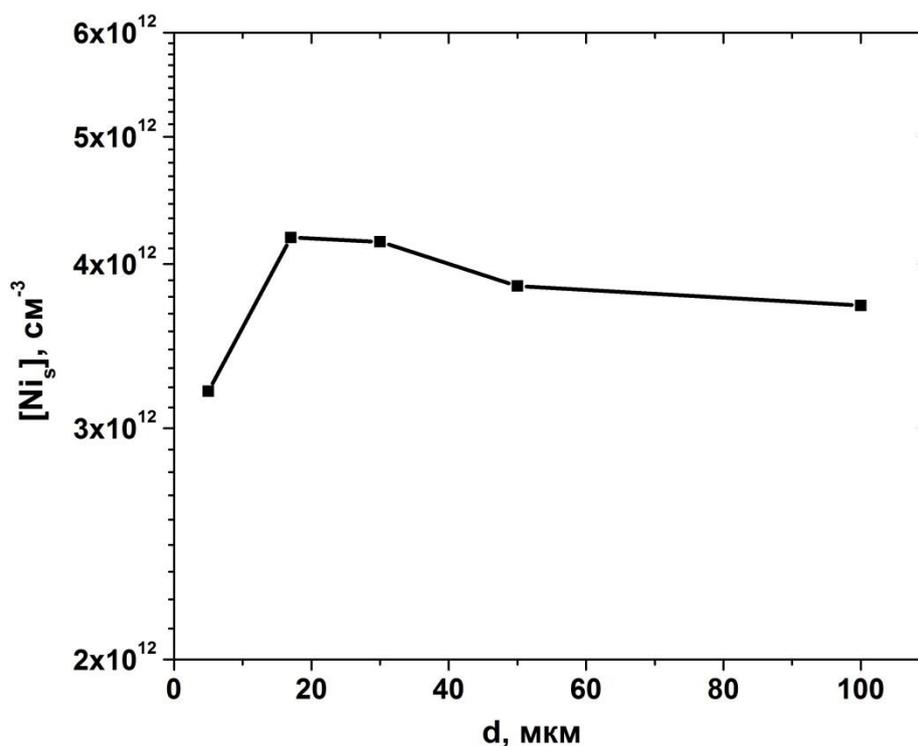


Рисунок 3.4.3. Зависимость концентрации Ni_s от расстояния вглубь образца.

На Рис.3.4.4 приведены зависимости концентрации никеля [Ni_s] от расстояния l от края кристалла, измеренные на глубине $d=20$ и 50 мкм методом DLTS после диффузии никеля при (1): $T_{\text{dif}}=500^\circ\text{C}$, $t_{\text{dif}}=90$ мин, (2): $T_{\text{dif}}=600^\circ\text{C}$, $t_{\text{dif}}=60$ мин, и (3): $T_{\text{dif}}=650^\circ\text{C}$, $t_{\text{dif}}=40$ мин. Из Рис.3.4.4 видно, что, как и при использовании стандартного метода определения [Vx] при помощи диффузии золота, на расстоянии $l < 11$ мм от края слитка при всех температурах диффузии, концентрация [Ni_s] не превышает 10^{10} см⁻³. При $l > 11$ мм концентрация [Ni_s] резко возрастает на три порядка, достигая максимума порядка 10^{13} см⁻³ при $l \approx 15$ мм.

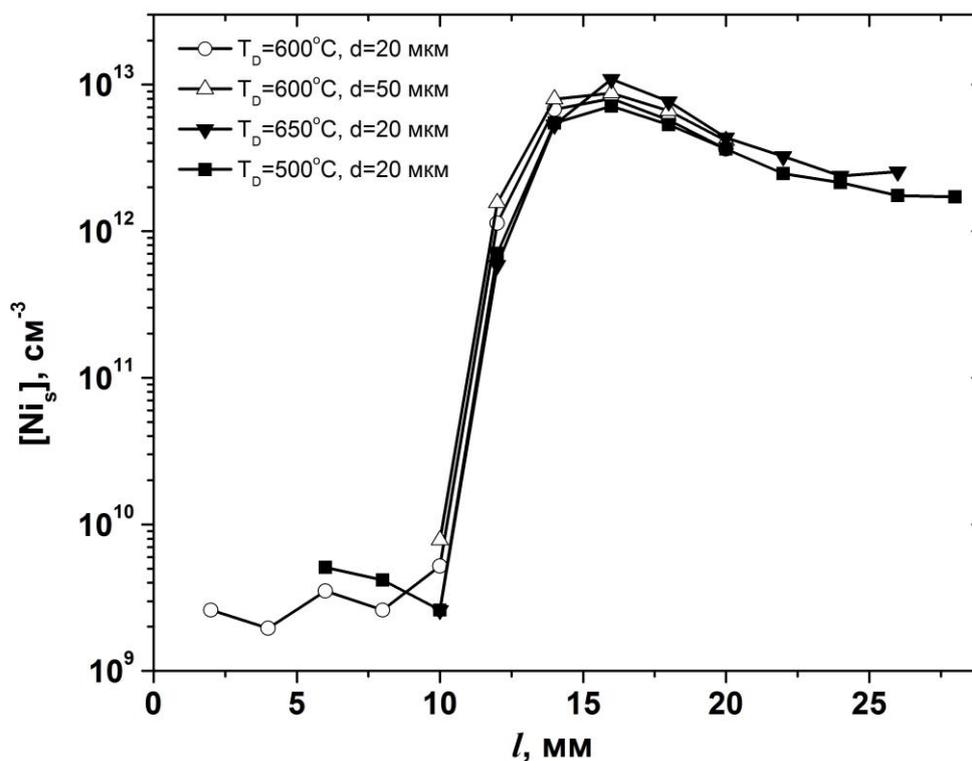


Рисунок 3.4.4. Зависимости концентрации никеля $[Ni_s]$ от расстояния l от края кристалла, измеренные на глубине $d=20$ и 50 мкм методом DLTS после диффузии никеля. Начало оси абсцисс соответствует краю кристалла.

При этом измеренные зависимости $[Ni_s]$ от l для используемых в эксперименте температур $500-650^\circ\text{C}$ практически совпадают. Это является дополнительным аргументом, убеждающим в том, что концентрация $[Ni_s]$ соответствует начальной концентрации вакансионных дефектов $[Vx]_{init}$ в данном месте образца.

Таким образом, диффузия никеля может быть прекрасно использована как новая методика определения концентрации ростовых вакансионных дефектов в кремнии.

3.5. Выводы по главе 3:

1. Экспериментально показано, что в периферийных областях наших кристаллов FZ-Si, на расстояниях не более 11 мм от периметра образца вдоль его радиуса, концентрация ростовых вакансионных дефектов пренебрежимо мала (менее 10^{10}см^{-3}) и они не будут мешать нашим экспериментам по

исследованию электронных свойств реальных дислокаций даже при плотности дислокаций 10^4 см^{-2} .

2. В тоже время, показано, что в центральных частях наших кристаллов FZ-Si, глубже, чем 13 мм от его периметра, концентрация вакансионных дефектов порядка 10^{13} см^{-3} , и образцы, вырезанные из этих участков монокристаллов, могут быть использованы для исследования взаимодействия дислокаций с ростовыми вакансионными дефектами.

3. Предложена идея создания методики характеристики вакансионных комплексов по их энергии связи путем проведения диффузии различных переходных металлов и измерения их концентрации в узлах решетки. Предполагается, что, таким образом, можно оценить величину E_{Vx} характеризующую тип вакансионных комплексов, и разделить между собой разные типы вакансионных комплексов.

4. Предложен новый метод для определения концентрации неравновесных ростовых вакансионных дефектов в кремнии, основанный на проведении диффузии никеля с поверхности образца при температурах 500-650°C, и последующего измерения концентрации атомов никеля $[Ni_s]$ методом DLTS на глубине больше нескольких десятков микрон.

Эксперименты, проведенные на образцах FZ-Si, центральная часть которых содержала порядка $[Vx]_{init} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ вакансионных дефектов показали, что концентрация $[Ni_s]$ с хорошей точностью соответствует концентрации $[Vx]_{init}$. Данный метод определения концентрации вакансий гораздо проще и эффективнее чем метод, основанный на диффузии Au и Pt, имеет очень высокую чувствительность и позволяет использовать более низкий тепловой бюджет и температуру, что очень важно для некоторых приложений.

5. Эксперименты с диффузией никеля показывают, что энергия связи E_{Vx} вакансии в ростовых вакансионных комплексах не очень велика, так что $E_{Vx} - E_{Vac} \leq -1.42 \text{ эВ}$. Если считать, что $E_{Vac} \approx 3.9 \text{ эВ}$ [48, 86], то $E_{Vx} < 2.5 \text{ эВ}$.

ГЛАВА 4

Влияние скорости движения дислокаций на спектры их глубоких состояний

4.1. Введение

Как уже говорилось в Главе 1, хотя спектры глубоких электронных состояний, связанных с дислокациями в кремнии, подробно исследовались методом DLTS в многочисленных работах, природа наблюдаемых состояний до сих пор не ясна. Целью наших экспериментов, изложенных в настоящей главе, было исследование зависимости концентрации различных дефектов с глубокими уровнями на индивидуальных дислокациях, измеренных методом DLTS в n-Si, от пути, пройденного дислокациями, термической предыстории и скорости движения дислокаций при температуре 600°C, предшествующей измерениям DLTS. При этом мы надеялись получить некую новую информацию, которая может помочь прояснить природу наблюдаемых глубоких электронных состояний, связанных с дислокациями в кремнии.

Для этих экспериментов использовались два сорта исходных образцов бездислокационного монокристаллического кремния, вырезанных из: (1) - монокристалла CZ-Si, выращенного по методу Чохральского (концентрация кислорода порядка $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), и (2) – монокристалла FZ-Si, выращенного методом бестигельной зонной плавки (концентрация кислорода порядка 10^{16} см^{-3}). Образцы были n-типа, легированные фосфором до концентрации 10^{14} см^{-3} .

Перед проведением экспериментов все кристаллы проверялись на наличие в них ростовых вакансионных дефектов. В работе использовались образцы, вырезанные из областей с малой концентрацией ростовых дефектов.

Образцы были приготовлены в соответствии с пунктом **2.3.1** Главы 2. Плотность дислокаций составляла 10^4 - 10^5 см^{-2} . Скорость движения дислокаций при 600°C целенаправленно варьировалась в пределах от 0 до 10 мкм/мин путем

изменения приложенной к образцу нагрузки деформации от 0 до 90 МПа соответственно, при его деформации четырехточечным изгибом. Все процессы термообработки проводились на воздухе.

Для измерения спектров DLTS напылялись два золотых контакта Шоттки диаметром 1.7 мм: один на площадке с дислокациями, второй - на расстоянии порядка 1.5 мм от первого в области, не содержащей дислокаций. С обратной стороны образца наносился омический контакт из эвтектики Ga-Al. После измерения спектров DLTS контакты удалялись. Для удаления золота использовалась «царская водка» ($\text{HNO}_3:3\text{HCl}$).

В спектрах DLTS, снятых на контрольных площадках как на образцах CZ-Si, так и на FZ-Si, все линии DLTS, за исключением низкотемпературной линии E(0.17), природа которой не ясна, были ниже уровня шума, что соответствовало концентрации глубоких дефектов не выше чем $(2-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, все наблюдаемые на площадке с дислокациями глубокие дефекты были так или иначе связаны или с самими дислокациями, или с дефектами, возникающими при движении дислокаций.

Напомним, что сразу после зарождения полупетель при первой деформации образца при 600°C , источники дислокаций (уколы индентора или царапина) удалялись химическим травлением. При последующих этапах пластической деформации этого образца, новые дислокации уже не появлялись, а лишь двигались уже имеющиеся. Таким образом, все спектры DLTS измеренные на дислокационной площадке одного и того же образца, после очередных этапов их деформации при 600°C , относятся строго к одним и тем же дислокациям, но после их движения с разной скоростью и соответствующей их предыстории.

4.2. Влияние скорости движения дислокаций на спектр их глубоких состояний

На Рис.4.2.1 представлены DLTS спектры, полученные на одном из образцов CZ-Si в зависимости от скорости движения дислокаций. Все спектры были получены при одних и тех же параметрах DLTS измерений: $U_b=5В$, $U_p=4В$, $e_n=12.5с^{-1}$, $\tau_p=0.1мс$. Спектр (1) на Рис.4.2.1 был измерен, когда диаметр дислокационных полупетель s_D составлял 500мкм (т.е. пробег дислокаций в их плоскостях скольжения был уже весьма велик), а скорость, с которой двигались дислокации, была 10мкм/мин. Видно, что в пределах чувствительности установки каких-либо глубоких состояний за исключением пика E(0.17) не наблюдается. Спектры 2 и 3 были получены на тех же самых дислокациях после повторных нагружений этого же образца, в результате которых диаметр дислокационных полупетель был увеличен до 2430мкм. Однако скорость дислокаций при втором и последующих нагружениях этого образца была существенно меньше и составляла 1.8мкм/мин (нагрузка 30МПа). Из рисунка видно, что при этом возникают и постепенно растут линии DLTS типичные для пластически деформированного кремния. В спектрах наблюдаются «В линия» и широкая «С линия», которая, по-видимому, является суперпозицией нескольких линий – «С» и «С1». Интенсивность «D линии» мала, что, может быть обусловлено малой плотностью дислокаций.

Как видно из Рис.4.2.1 концентрация глубоких акцепторных дефектов увеличивается с увеличением пути пройденным дислокацией или увеличением времени выдержки при температуре 600°С.

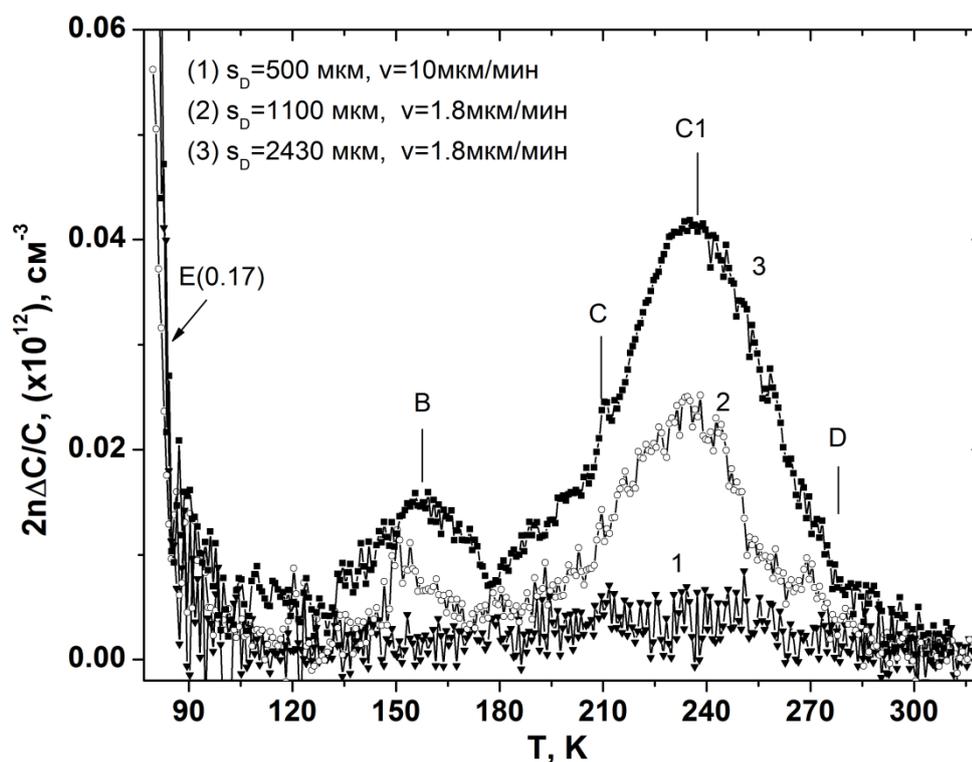


Рисунок 4.2.1. Спектры DLTS образца «CZSi21» в зависимости от диаметра s_D дислокационных полупетель. (1) - $s_D=500 \text{ мкм}$, (2) - $s_D=1100 \text{ мкм}$, (3) - $s_D=2430 \text{ мкм}$. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $t_p=0.1 \text{ мс}$, $e_n=12.5 \text{ с}^{-1}$ ($t_e=34 \text{ мс}$).

При этом наблюдается сильная линейная зависимость интенсивности сигнала DLTS от логарифма длительности заполняющего импульса t_p (Рис.4.2.2), что является характерной отличительной особенностью состояний, локализованных на протяженных дефектах [30], [56], [87] и обусловлено наличием кулоновского барьера на отрицательно заряженных дислокациях.

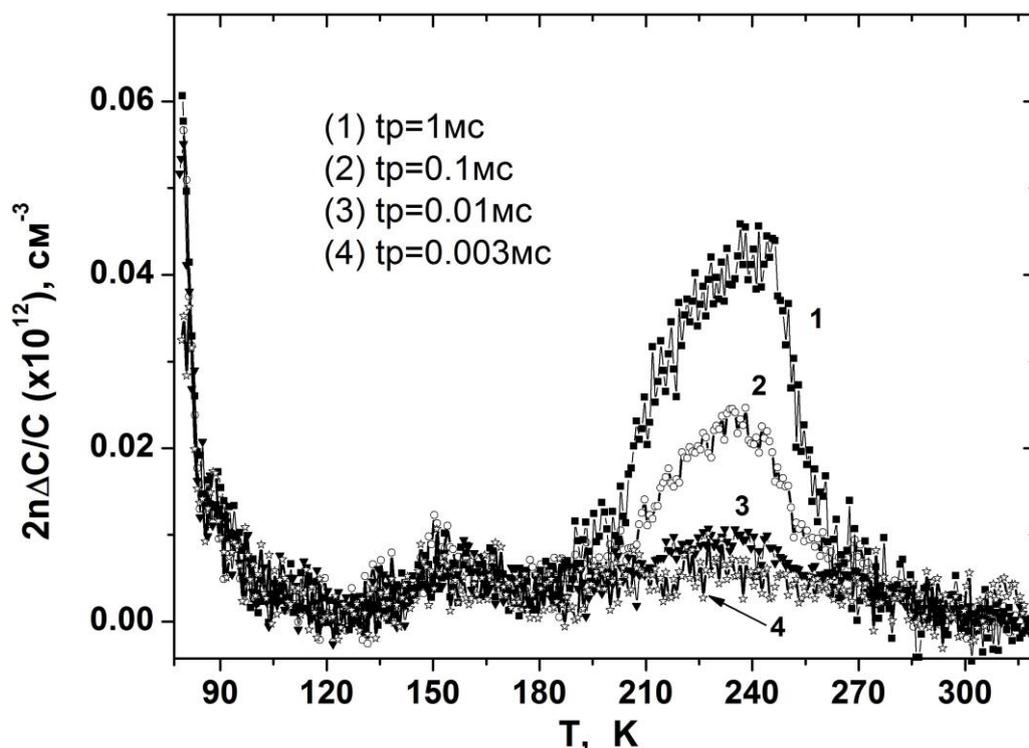


Рисунок 4.2.2. Спектры DLTS образца «CZSi21» для $s_D=1100\mu\text{м}$ в зависимости от длительности заполняющего импульса. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $e_n=12.5\text{с}^{-1}$ ($t_e=34\text{мс}$).

Естественно возникает вопрос: связан ли наблюдаемый рост сигнала DLTS с ростом пути, пройденного дислокациями, или он связан со временем нахождения образца при 600°C ? Если сигнал пропорционален пути, то он может быть связан с генерацией дефектов из-за движения дислокаций, а если от времени, то, возможно, он связан с диффузией примесей (или других точечных дефектов) к дислокациям и их реакции с дислокационным ядром.

Ответ на данный вопрос принципиально важен. Действительно, одним из возможных объяснений наблюдаемого увеличения амплитуды «С линии» с ростом пробега дислокаций может служить следующее: сигнал DLTS в данном случае обусловлен не дислокациями, а дефектами, возникающими в процессе их движения в плоскости их скольжения. Такие дефекты наблюдались в нескольких работах методами химического травления и методом EBIC (Electron Beam Induced Current). Например, в работе [9] наблюдался EBIC контраст от «дислокационных следов» - дефектов, остающихся в плоскости скольжения дислокации, а наблюдаемый в [9] спектр DLTS, представлявший собой

широкую линию с максимумом при 240К ($e_n=52c^{-1}$) и $E=E_c-0.43эВ$, приписывался этим следам.

Для ответа на этот вопрос мы провели эксперименты с нулевой скоростью дислокаций. На Рис.4.2.3(а) приведены спектры DLTS образца «CZSi29» до и после его отжига при 600°С без приложения нагрузки (скорость дислокаций 0). Спектр 1 получен сразу после деформации образца под нагрузкой 50МПа до диаметра полупетель $s_D=1000\text{мкм}$ при довольно большой скорости дислокаций, равной 6.8 мкм/мин. Спектры 2 - 5 – измерены на тех же дислокациях, но после их отжига при 600°С без нагрузки (скорость дислокаций 0) в течение 120, 240, 600 и 840 мин соответственно. Как видно из рисунка, с увеличением времени выдержки образца при температуре 600°С интенсивность «В линии» практически не изменяется, в то время как интенсивность «С линии» увеличивается вплоть до времени отжига 600 мин. Дальнейшее увеличение времени отжига привело к насыщению интенсивности «С-линий» и даже к некоторому ее падению. При этом после всех этапов термообработки образца наблюдается сильная линейная зависимость интенсивности «С линии» от $\log(t_p)$ (см. Рис.4.2.3(б)), что характерно для дефектов на дислокациях и других протяженных дефектах.

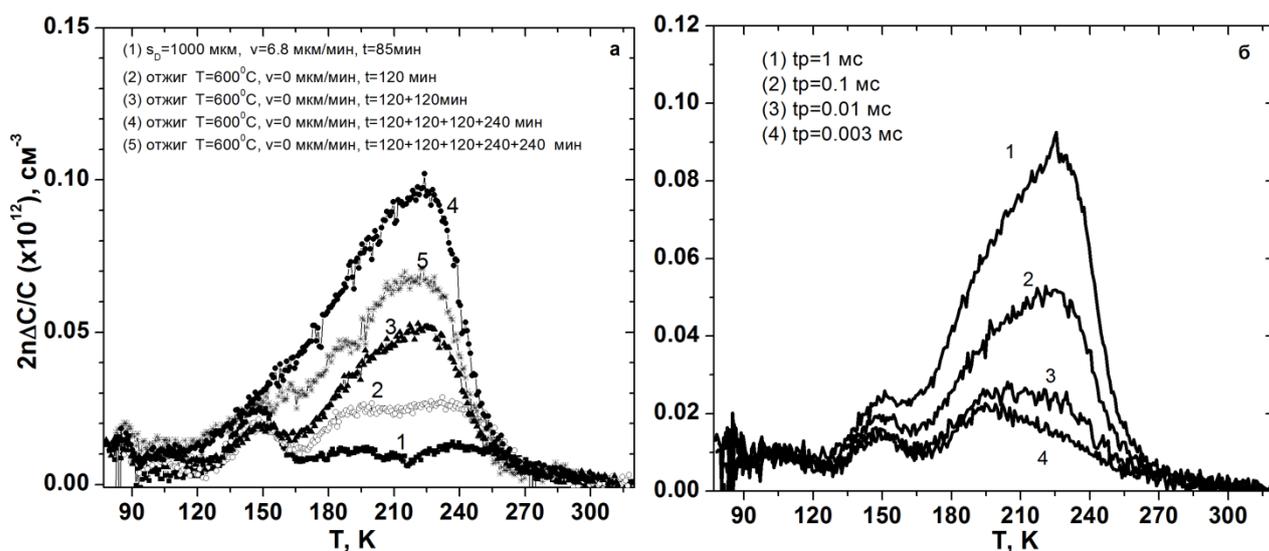


Рисунок 4.2.3. (а) Влияние отжига при $T=600^\circ\text{C}$ на спектры DLTS образца «CZSi29» ($N_D=10^5\text{см}^{-2}$). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.79c^{-1}$. (б) Спектры DLTS того же образца CZ-Si после отжига при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 240 мин для различной длительности заполняющего импульса. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $e_n=2.79c^{-1}$ ($t_e=152\text{мс}$).

Таким образом, есть все основания полагать, что концентрация «С-дефектов» растет именно с увеличением времени выдержки образца в печи при малой (или нулевой) скорости дислокаций, а вовсе не с увеличением пути, пройденного дислокацией. Таким образом, наблюдаемая «С-линия» вряд ли связана с генерацией дефектов за счет движения дислокаций, но может быть связана с накоплением на дислокациях примесей или дефектов за счет их диффузии к дислокациям и последующей реакции с ними.

Возникает вопрос: какое влияние на наблюдаемые дефекты с глубокими уровнями оказывает скорость движения дислокаций?

Мы провели следующие эксперименты: Приготавливались образцы, в которых дислокации двигались достаточно медленно и долго при 600°C , в результате чего в них возникла интенсивная «С-линия» (см., например, Рис.4.2.1). Затем, к таким образцам на короткое время (10 минут) прикладывалась при 600°C достаточно большая нагрузка (90МПа), в результате чего дислокации двигались с относительно большой скоростью, порядка 10мкм/мин. После этого снова измерялись спектры DLTS. Оказалось, что амплитуда «С-линии» значительно (в разы) уменьшается (см. Рис.4.2.4), тогда как амплитуда остальных линий не изменяется. Заметим, что нагрузка 90МПа прикладывалась всего в течение 10 мин., и дополнительный пробег каждой дислокации составил порядка 90мкм, что много меньше полного пробега этих дислокаций.

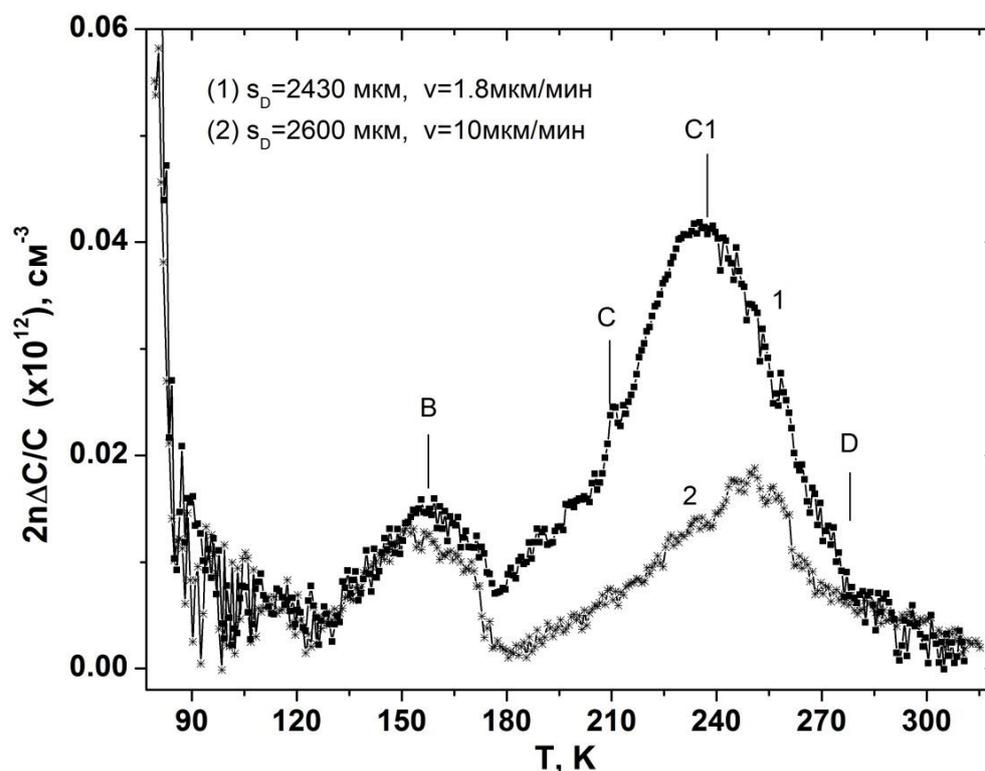


Рисунок 4.2.4. Влияние движения дислокаций с большой скоростью на «накопленный» до этого при их движении с малой скоростью спектр DLTS образца «CzSi21». Спектр (1) - спектр DLTS после длительного движения дислокаций со скоростью $v=1.8\text{мкм/мин}$; спектр (2) - спектр DLTS того же образца, но после дополнительного движения дислокаций со скоростью $v=10\text{мкм/мин}$ в течение 10мин. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=12.5\text{с}^{-1}$ ($t_e=34\text{мс}$).

Таким образом, если дислокации движутся медленно, или не движутся вовсе, то интенсивность «С линии» постепенно увеличивается. Если эти дислокации заставить двигаться быстро, это приводит к разрушению «С-дефектов» и интенсивность «С линии» сильно и быстро уменьшается.

Этот результат является дополнительным аргументом в пользу того, что «С линия» не имеет отношения к дефектам, возникающим в процессе движения дислокаций, в частности к так называемым «дислокационным следам», наблюдавшимся в [9]. Действительно, если предположить, что «С линия» соответствует таким «следам», то амплитуда «С линии» не должна вдруг сильно уменьшаться при дополнительном небольшом смещении дислокаций, пусть и с большой скоростью (10мкм/мин).

Было бы интересно провести аналогичный эксперимент с кратковременным движением дислокаций с большой скоростью, после отжига

образцов с неподвижными дислокациями. Однако это было невозможно сделать при использовании образцов, выращенных по методу Чохральского. Поскольку они содержат кислород в больших концентрациях, мы не могли заставить дислокации двигаться после их отжига в режиме неподвижных дислокаций. Известно [88], что длительные отжиги таких образцов приводят к накоплению кислорода на дислокации и ее «закреплению» (пиннингу). В связи с этим аналогичные эксперименты были проведены нами на образцах FZ-Si, концентрация кислорода в которых не превышает 10^{16}см^{-3} и которые, в результате, имеют низкие стартовые напряжения для движения дислокаций даже после достаточно длинных отжигов.

На Рис.4.2.5 представлены результаты одного из таких экспериментов на образце «3FZ2». Спектр 1 соответствует спектру DLTS измеренному сразу после деформации образца по методу четырехточечного изгиба под нагрузкой 30МПа. Скорость дислокаций при этом составляла 2мкм/мин (диаметр полупетель - $s_D=1500\text{мкм}$). После этого образец был отожен без приложения нагрузки (скорость дислокаций 0) в той же печи, в которой проводилась деформация, при температуре 600°C в течение 180 мин и измерен спектр 2. Как видно из рисунка выдержка образцов FZ-Si в печи при $T=600^\circ\text{C}$ без нагрузки, как и в случае CZ-Si, приводит к росту концентрации глубоких «С-дефектов».

Спектр 3 на Рис.4.2.5 получен после того как тот же образец был подвергнут деформации с большим сдвиговым напряжением (50МПа) при 600°C . При этом дислокации двигались со скоростью 5мкм/мин (до $s_D=1600\text{мкм}$). Видно, что при увеличении диаметра дислокационных полупетель всего на 100мкм (от 1500мкм до 1600мкм) амплитуда «С линии» уменьшилась в 2 раза.

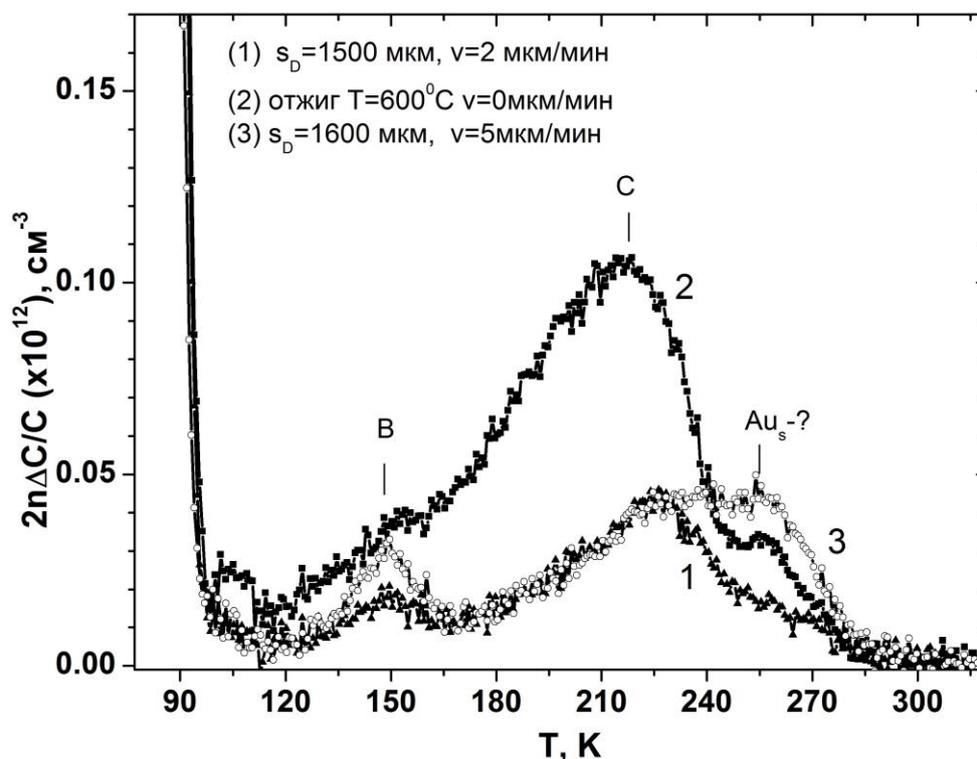


Рисунок 4.2.5. Влияние отжига и последующего движения дислокаций на спектры DLTS образца «3FZ2» ($N_D=5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=12.5\text{с}^{-1}$ ($t_e=152\text{мс}$).

Как видно на Рис. 4.2.5, на спектрах 2 и 3 помимо «С линии», появляется вклад в DLTS сигнал некоторой линии с максимумом при 256К. Этот пик, скорее всего не связан с дислокациями, а соответствует атомам золота Au_s вне дислокаций. Это золото продифундировало в образец в процессе термообработок после первой серии DLTS измерений с поверхности образца из-за недостаточно полного удаления золотых Шоттки контактов в царской водке. В пользу этого предположения свидетельствует уменьшение амплитуды этого пика в 1.5 раза после удаления слоя порядка 10мкм путем механической полировки поверхности образца на алмазной пасте. В образцах CZ-Si подобного пика не наблюдается. По-видимому, это обусловлено тем, что во FZ-Si в процессе деформации вводится некоторое количество собственных точечных дефектов, таких как вакансии. В то время как в образцах CZ-Si для этих точечных дефектов есть стоки – преципитаты кислорода. Подробно этот вопрос будет обсужден в Главе 5 настоящей диссертации.

Таким образом, из проведенных нами экспериментов следуют следующие выводы:

1. «С-линия» не связана с дефектами, оставляемыми движущимися дислокациями в их плоскостях скольжения и не имеет отношения к наблюдаемым ранее другими авторами «дислокационным следам».

2. «С-линия» обусловлена атомами некой примеси, захваченными на дислокации за счет их диффузии к покоящимся или медленно движущимся дислокациям и постепенному там накоплению. При быстром движении дислокаций, накопленные на них атомы примеси, обуславливающие «С-линию», не успевают двигаться вместе с дислокациями и срываются с них, что и приводит к резкому уменьшению концентрации этих «С-центров».

4.3. Влияние легирования атомами никеля на концентрацию «С-дефектов» в кристаллах кремния с дислокациями

Итак, поскольку концентрация «С-дефектов» сильно зависит от скорости движения дислокаций, можно предположить, что «С линия» соответствует атомам некой примеси, собранной медленно движущимися дислокациями. Известно, что движущаяся дислокация может увлекать за собой окружающее ее примесное облако, лишь, если скорость дислокации достаточно мала, для того чтобы примесные атомы могли следовать за дислокацией. Соответственно неподвижные дислокации должны «собирать» примеси гораздо эффективнее, что и наблюдалось нами: с увеличением времени выдержки образца при $T=600^{\circ}\text{C}$ без приложения нагрузки концентрация «С-дефектов» растет быстрее, чем при медленном движении дислокаций. Когда скорость дислокаций превышает некое критическое значение, атомы примеси могут оказаться не способными двигаться вместе с дислокациями, поскольку их ограничивает коэффициент диффузии. В этом случае дислокации «сбрасывают» накопленные примеси, что и приводит к уменьшению интенсивности «С линии». Т.е., заставляя дислокации двигаться с большой скоростью их можно «очистить».

Таким образом, во всех экспериментах, где наблюдалась «С-линия» в спектрах DLTS, дислокации были случайно «загрязнены» некой примесью. Возникает вопрос – что это за примесь?

Ответ на этот вопрос получить очень непросто, поскольку, как уже отмечалось выше, есть все основания полагать, что свойства атомов примеси в ядре дислокации могут существенно отличаться от их свойств в объеме кремния. Например, согласно теоретическим расчетам, проведенным для меди, электрические свойства атомов Cu_s в ядре дислокации и атомов Cu_s в объеме кремния отличаются очень сильно [89].

С другой стороны, можно ожидать, что сильное упругое поле дислокаций, будет приводить к «разбросу энергий» атомов примеси, находящихся в непосредственной близости к дислокации, что должно проявиться в спектре DLTS в виде сильного неоднородного уширения линии. Действительно, «С-линия» сильно неоднородно уширена по сравнению с типичным сигналом DLTS от атомов примесей в объеме кремния. Это хорошо видно на Рис.4.3.1., где показаны для сравнения линия DLTS от атомов никеля Ni_s в узлах решетки кремния, наблюдаемая нами в глубине as-grown кристаллов FZ-Si после диффузии никеля (см. Рис.3.4.1 в Главе 3), и типичная «С-линия», наблюдаемая нами в образцах, исследуемых в настоящей Главе (см. кривая 2 из Рис.4.2.5).

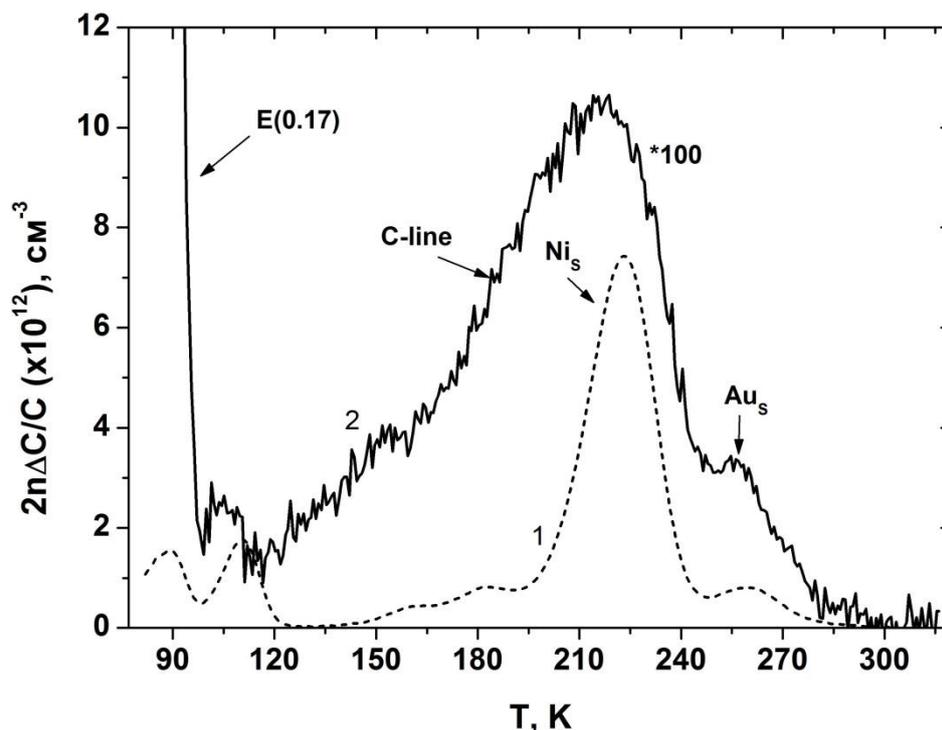


Рисунок 4.3.1. DLTS спектр от атомов никеля Ni_s в узлах решетки кремния, измеренный после диффузии никеля в as-grown кристаллах FZ-Si (спектр из Рис.3.4.1 в Главе 3), и типичная «С-линия» (кривая 2 из Рис.4.2.5).

Таким образом, сравнивая полученные из DLTS параметры «С-линии» (энергия, сечение захвата) с известными параметрами различных примесей в бездислокационных кристаллах кремния, вряд ли можно ответить на вопрос, с какими примесями связана «С-линия».

Мы видим пока только один путь ответить на этот вопрос: провести эксперименты по целенаправленному введению различных примесей в образцы с «чистыми» (незагрязненными примесями) дислокациями и пронаблюдать, какая конкретно примесь вызывает появление «С-линии». Поскольку «С-линия» в образцах с дислокациями наблюдалась в огромном числе публикаций, сделанных десятками разных авторов в разных странах, это должна быть примесь, случайное загрязнение кремния которой весьма вероятно. При этом в качестве дополнительной информации, мы должны учесть, что в бездислокационных частях тех же образцов, по данным DLTS, концентрация всех электрически активных примесей с глубокими уровнями не превышает 10^{10} см^{-3} .

К сожалению, процедура эта трудоемкая и пока не выполнена. В настоящей диссертации мы проделали ее для золота и никеля. В этой Главе, ниже, мы приводим результаты таких экспериментов с никелем. Результаты по золоту будут приведены в Главе 5.

Мы выбрали никель на дислокациях в качестве одного из возможных кандидатов для «С-центров» по следующим причинам:

1. Никель входит в состав нержавеющей стали, которые широко используются для изготовления различных инструментов и оборудования, и контакта образцов с которыми трудно избежать.

2. Растворимость и коэффициент диффузии никеля в кремнии уже при температурах порядка 600°C достаточно велики, чтобы обеспечить случайное «загрязнение» им образцов во время пластической деформации или отжига.

3. Никель, в основном, растворен в кремнии в виде электрически неактивных межузельных атомов Ni_i . Электрически активны лишь атомы никеля Ni_s в узлах решетки, концентрация которых при равновесных концентрациях вакансионных дефектов очень мала. После диффузии при 600°C в бездефектных образцах концентрация Ni_s ниже порога чувствительности DLTS, что вполне коррелирует с нашими экспериментальными результатами.

4. Как видно из Рис.4.3.1 атомы никеля в узлах решетки кремния Ni_s дают акцепторные состояния довольно близкие по параметрам к высокотемпературному плечу «С линии». На Рис.4.3.2 для примера приведены зависимости Аррениуса для температурного положения пиков DLTS для акцепторных состояний Ni_s в объеме кремния и для «С линий», полученные как нами, так и другими авторами.

Таким образом, если атомы никеля могут собираться ядрами дислокаций и находиться там в узлах решетки, никель является вполне подходящим кандидатом на роль источника «С линии».

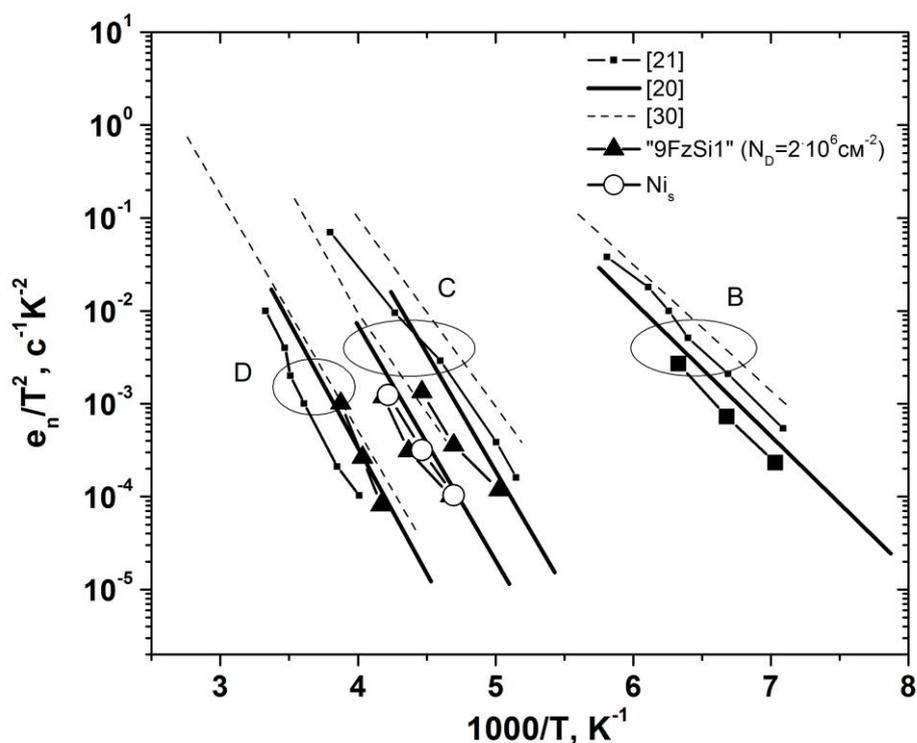


Рисунок 4.3.2. Зависимости Аррениуса для DLTS линий В, С и D и пика, соответствующего Ni_s .

Ниже приведены результаты экспериментов по влиянию намеренного «загрязнения» атомами никеля наших образцов с плотностью дислокаций $N_D \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ на спектры DLTS и время жизни неосновных носителей заряда L_D .

Для этих экспериментов мы применяли на порядок большую плотность дислокаций $N_D \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$, по сравнению с предыдущим параграфом этой главы, чтобы повысить отношение сигнал/шум и обеспечить более качественную запись DLTS спектров.

Однако основная проблема этих экспериментов заключалась в необходимости устранения случайного загрязнения образцов неконтролируемыми примесями в процессе их пластической деформации. Действительно, как видно из Рис.1.2.1 (Глава 1), амплитуда DLTS сигнала пропорциональна концентрации N атомов электрически активной примеси на дислокации только при $N < 10^6 \text{ см}^{-1}$, а при $N > 1.5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ зависит от концентрации, захваченной на дислокации примеси, слабо (логарифмически). Это означает, что, если до преднамеренной диффузии примеси, дислокации уже на стадии

пластической деформации были случайно загрязнены этой примесью в концентрации $N > 1.5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, то дальнейшее увеличение этой концентрации уже не будет заметно методом DLTS.

Таким образом, эксперимент по преднамеренному насыщению дислокаций конкретными примесями имеет смысл проводить, только если до эксперимента концентрация этой примеси на дислокации меньше чем 10^6 см^{-1} . При плотности дислокаций $N_D = 10^6 \text{ см}^{-2}$, это соответствует полному числу электрически активной примеси на дислокациях не более чем $N_D \cdot N = 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Для того чтобы выполнить это условие, после пластической деформации, мы проводили алюминирование (AlG) для уменьшения концентрации быстро диффундирующих электрически активных примесей (включая никель), случайно внесенных во время пластической деформации. Эта процедура подробно описана в §2.4 Главы 2.

На Рис.4.3.3 приведены спектры DLTS образца «9FzSi6», измеренные после AlG и после диффузии никеля при $T = 600^\circ\text{C}$.

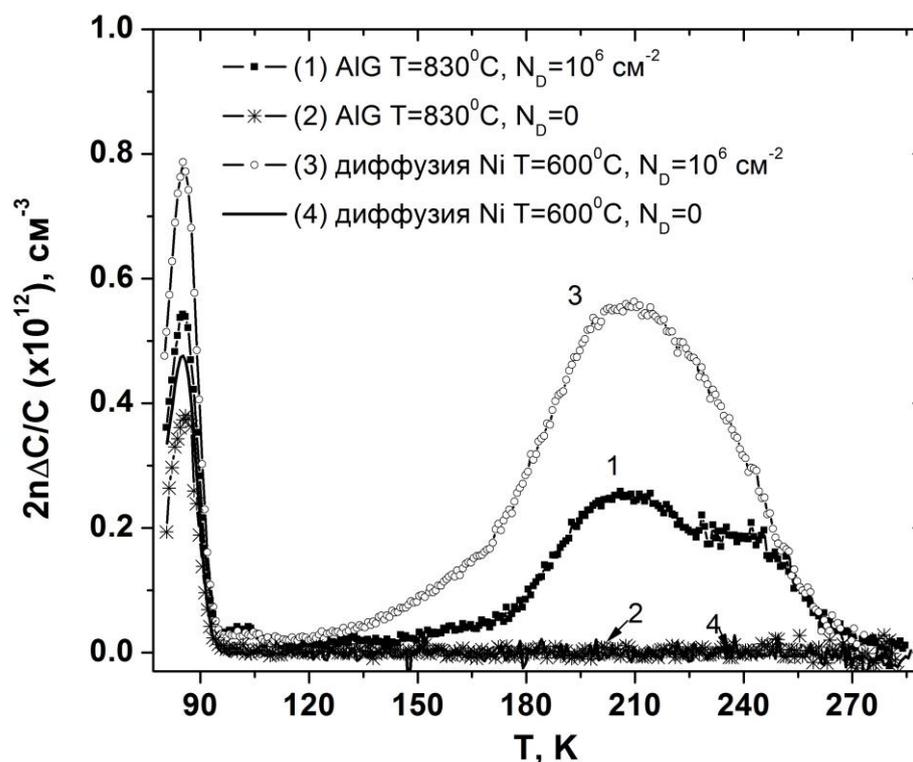


Рисунок 4.3.3. Спектры DLTS образца «9FzSi6», измеренные после AlG (спектры 1 и 2) и после диффузии никеля при $T = 600^\circ\text{C}$ (спектры 3 и 4) на площадке с $N_D = 10^6 \text{ см}^{-2}$ и бездислокационной площадке. Параметры DLTS: $U_b = 5\text{В}$, $U_p = 4.8\text{В}$, $\tau_p = 0.1\text{мс}$, $e_n = 2.93 \text{ с}^{-1}$ ($\tau_e = 145\text{мс}$).

Спектры (1) и (2) Рис.4.3.3 измерены после AIG на площадке с плотностью дислокаций $N_D=10^6\text{см}^{-2}$ и бездислокационной площадке соответственно. В спектре (1) наблюдаются две широкие перекрывающиеся линии, по параметрам близкие к «С» и «D линиям».

После диффузии никеля (спектр 3 Рис.4.3.3) амплитуда «С линии» значительно увеличивается и демонстрирует поведение, характерное для дефектов на дислокациях (Рис.4.3.4).

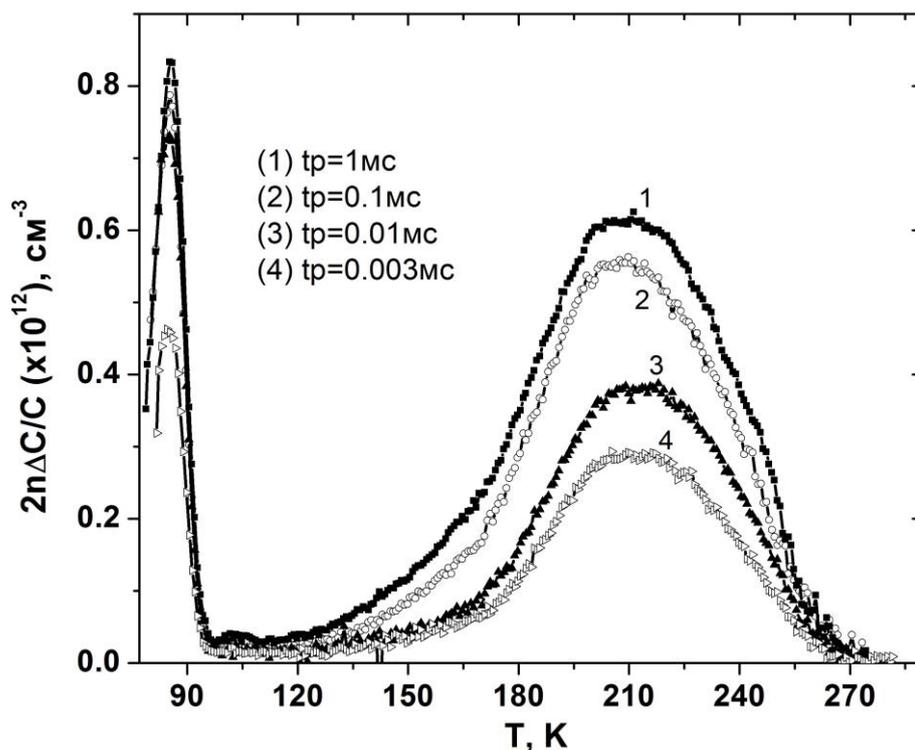


Рисунок 4.3.4. Спектры DLTS образца «9FzSi6» после диффузии никеля в зависимости от длительности заполняющего импульса t_p . Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $e_n=2.93\text{ с}^{-1}$ ($t_e=145\text{мс}$).

Увеличение скорости рекомбинации на дислокациях после диффузии никеля наблюдалось также методом LBIC. На Рис.4.3.5 и Рис.4.3.6 представлены карты диффузионной длины L_D , полученные путем обработки карт тока, наведенного сфокусированным лазерным пучком с длиной волны 980нм при сканировании им поверхности образца. Рис.4.3.5 и Рис.4.3.6 соответствуют образцам p- и n- типа соответственно, причем плотность

дислокаций в этих образцах была достаточно мала, чтобы в LBIC изображениях можно было видеть выходы на поверхность отдельных дислокаций.

На Рис.4.3.5(а) и 4.3.6(а) показаны карты L_D , полученные после АІГ до диффузии никеля, тогда как на Рис.4.3.5(б) и 4.3.6(б) показаны карты L_D , полученные на тех же участках тех же образцов, но после диффузии никеля.

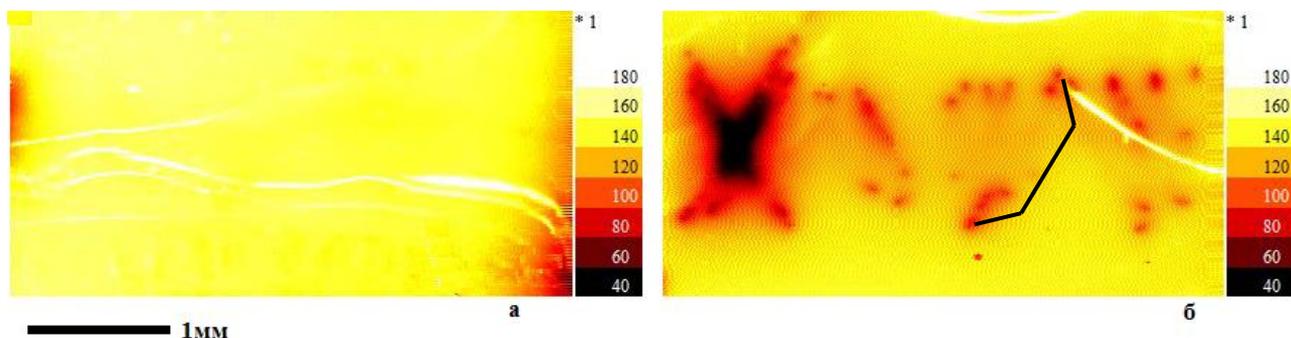


Рисунок 4.3.5. Карты диффузионной длины L_D одного и того же участка образца «1p2886Si1» после: (а) АІГ; (б) диффузии никеля.

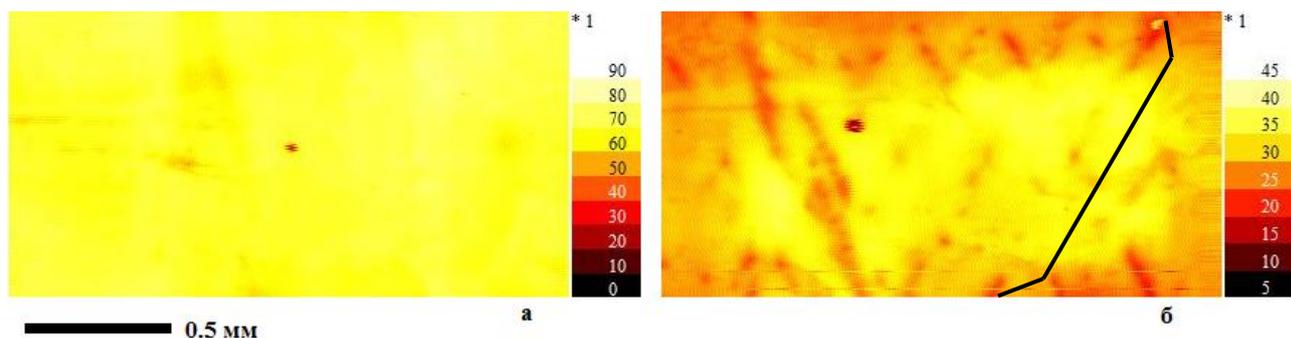


Рисунок 4.3.6. Карты диффузионной длины L_D одного и того же участка образца «1n255Si1» после: (а) АІГ; (б) диффузии никеля.

Как видно из Рис.4.3.5(а) и Рис.4.3.6(а) индивидуальные дислокации после АІГ не активны в рекомбинации, что согласуется с низкой концентрацией глубоких «С-дефектов» на них [16, 18].

На Рис.4.3.5(б) и Рис.4.3.6(б) приведены карты L_D после диффузии никеля. Для того чтобы иметь представление о геометрии дислокационных полупетель, зарождающихся в нашей ориентации образцов, одна из них схематически изображена на Рис.4.3.5(б) и Рис.4.3.6(б).

Темные области с $L_D \approx 20 \mu\text{m}$ на Рис.4.3.5(б) и Рис.4.3.6(б) соответствуют выходам дислокационных полупетель на поверхность образца. Видно, что

после диффузии никеля сильно увеличивается рекомбинационная активность дислокаций. Это коррелирует с наблюдаемым в DLTS увеличением концентрации «С-дефектов». Полученные результаты означают, что атомы Ni взаимодействуют с дислокациями и в результате концентрация электрически активных «С-дефектов» на дислокациях значительно увеличивается.

Таким образом, мы можем предположить, что «С линия» в дислокационном спектре DLTS, обусловлена атомами никеля на дислокациях.

Следует отметить, что образец n-Si «1n255Si1» (см. Рис.4.3.6) был вырезан из центральной области кристалла, содержащей ростовые вакансионные дефекты (см. Главу 3). Как видно из Рис.4.3.6(б) после диффузии никеля диффузионная длина дырок L_D вдали от дислокаций значительно уменьшается, т.е. атомы никеля провзаимодействовали с вакансионными дефектами, возникшими в процессе роста кристалла. Однако в области, где «прошли» дислокации диффузионная длина значительно больше, чем вдали от дислокаций. Это означает, что с ростовыми вакансионными дефектами, находившимися в плоскости скольжения дислокаций, что-то произошло. Данный эффект требует дальнейшего исследования.

4.4. Инвертированный сигнал нестационарной емкостной спектроскопии от дислокаций в кремнии

Выше было показано, что с увеличением времени выдержки образца при температуре деформации $T=600^\circ\text{C}$ концентрация «С-дефектов» увеличивается. Однако, как видно из Рис.4.2.3(а) (спектр 5) после отжига в течение 840мин, амплитуда «С линии» начинает уменьшаться. Аналогичный эффект наблюдается и в случае, если мы продолжим двигать дислокации: начиная с некоторого момента, в спектре DLTS в области «С линии» возникает «отрицательный» сигнал DLTS. На Рис.4.4.1 для примера приведены спектры DLTS, полученные на образце «CzSi20», скорость движения дислокаций составляла $v=4.8\text{мкм/мин}$, а плотность дислокаций $N_D=7\cdot 10^4\text{см}^{-2}$. В конце

концов, при $s_D > 2800 \text{ мкм}$ (время выдержки образца при $T=600^\circ\text{C}$ – $t=360 \text{ мин}$) возник «отрицательный» (инвертированный) сигнал DLTS, амплитуда которого при дальнейшем увеличении t (s_D) растёт.

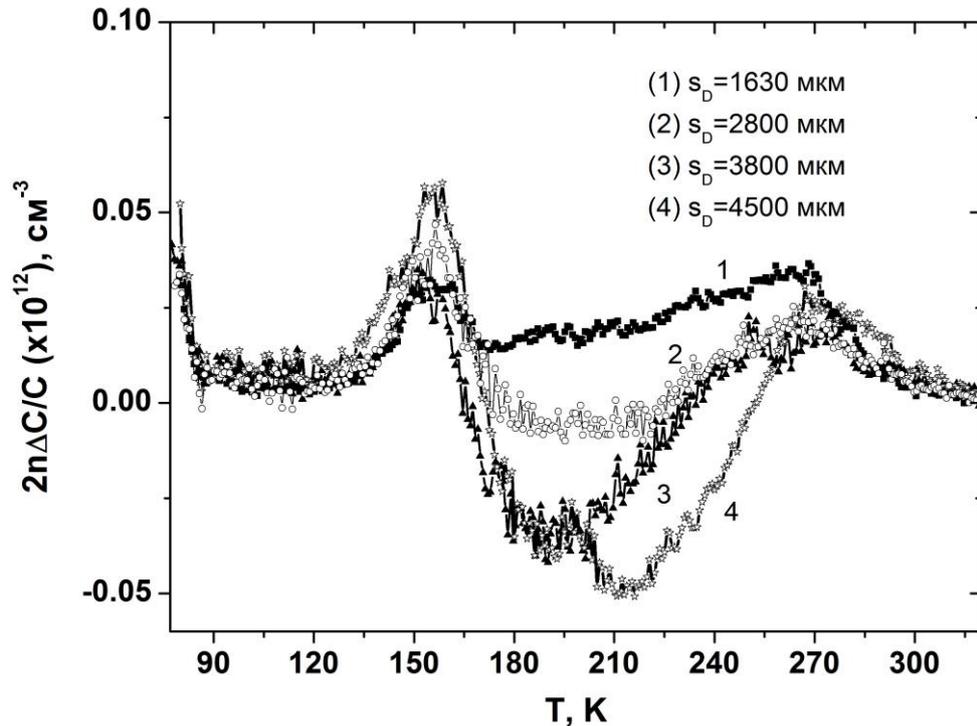


Рисунок 4.4.1. Спектры DLTS образца «CzSi20», в зависимости от диаметра дислокационных полу-петель s_D (времени выдержки при $T=600^\circ\text{C}$): (1) - $s_D=1630 \text{ мкм}$ (250мин), (2) - $s_D=2800 \text{ мкм}$ (360мин), (3) - $s_D=3800 \text{ мкм}$ (450мин), (4) - $s_D=4500 \text{ мкм}$ (540мин). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $t_p=0.1 \text{ мс}$, $e_n=12.5 \text{ с}^{-1}$ ($t_e=34 \text{ мс}$).

С чем может быть связан данный «отрицательный» сигнал?

Как отмечалось в Главе 1 [17, 55] при захвате основных носителей на электронные состояния на дислокациях возникает Кулоновский изгиб зон (см. формулу 1.2.1). В результате, полный заряд дислокации, приходящийся на единицу ее длины обычно не превышает $N^*=(1-2) \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ даже если полное число состояний N на единицу длины дислокации гораздо больше чем это значение.

Оценки концентрации глубоких дефектов приходящихся на единицу длины дислокации, сделанные для данных представленных на Рис.4.2.3(а) (спектр 4) и Рис.4.4.1 (спектр 1) дают достаточно большие значения $N^* > 10^6 \text{ см}^{-1}$. Мы предполагаем, что дальнейшее увеличение N^* приводит к туннелированию

электронов между глубокими дефектами, локализованными на дислокациях. Действительно для $N^* \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ для энергетического уровня $E_D \approx 0.4-0.5 \text{ эВ}$ оценки коэффициента диффузии D_e электронов вдоль дислокации благодаря туннелированию с одного дефекта на другой дает значение порядка:

$$D_e = \left(\frac{1}{N^*} \right)^2 \cdot \left(\frac{E_D}{h} \right) \cdot \exp \left(-2\pi \cdot \frac{(2m^* E_D)^{1/2}}{hN^*} \right) \approx 10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с} \quad (4.4.1)$$

Полученное значение коэффициента диффузии достаточно маленькое. Однако ширина ОПЗ под Шоттки-контактом L также мала (порядка 7-8 микрон). В этом случае электрическое поле Ub/L в этой области очень большое - 10^4 В/см . Таким образом, даже с маленьким коэффициентом диффузии электроны, захваченные на глубокие дефекты на дислокациях, могут легко перемещаться на расстояние $L = \left(\frac{eD_e}{kT} \right) \cdot \left(\frac{Ub}{L} \right) \cdot te$, сравнимое с L в течение типичного времени эмиссии te , составляющем несколько миллисекунд, которое обычно используется при измерении DLTS.

Для компьютерного моделирования этого эффекта была использована следующая модель: предполагалось, что имеется только один глубокий уровень E_D для всех дефектов, все дефекты расположены на одинаковом расстоянии от дислокации и коэффициент диффузии D_e не зависит от электрического поля. Было учтено, что дислокации практически перпендикулярны к плоскости Шоттки контакта и имеют длину, значительно превышающую ширину ОПЗ.

Концентрация электронов $N^*(x)$, захваченных глубоким дефектом на глубине x под Шоттки-контактом можно представить следующим образом (см. 1.2.2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial N^*}{\partial t} = & \sigma_e v_{thc} n(N - N^*) \exp \left(-\frac{e\varphi}{kT} \right) - \sigma_e v_{thc} N^* N_c \exp \left(-\frac{E_D + T\Delta S_e}{kT} \right) - \\ & - \sigma_h v_{thh} p N^* \exp \left(\frac{e\varphi}{kT} \right) + \sigma_h v_{thh} (N - N^*) N_v \exp \left(-\frac{E_g - E_D + T\Delta S_h}{kT} \right) - \frac{\partial F}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

При $N^* > 10^6 \text{ см}^{-1}$ благодаря росту Кулоновского барьера $e\varphi$, кинетика захвата электронов на дислокацию становится логарифмической от времени, а

не экспоненциальной. В этом случае, $N^* \sim \log \frac{tp}{te}$ и амплитуда пика DLTS в широком диапазоне tp пропорциональна $T \cdot \log(tp)$.

Туннелирование электронов между глубокими дефектами вдоль дислокации приводит к возникновению потока электронов вдоль дислокации F :

$$F(x) \approx \frac{D_e}{kT} N^* \frac{N - N^*}{N} \frac{\partial(eU + e\phi + \eta)}{\partial x} \quad (4.4.3)$$

Поток обусловлен градиентом полного потенциала $(eU + e\phi + \eta)$, действующего на электрон, где η – энтропийная часть химического потенциала $\eta \approx kT \cdot \ln \frac{N^*}{N}$. Средний электрический потенциал $U(x)$ в ОПЗ Шоттки контакта можно рассчитать, используя формулу Пуассона:

$$\frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_d - N^* - n(x)) \quad (4.4.4)$$

здесь $n \approx n_d \cdot \exp\left(-\frac{eU(x)}{kT}\right)$.

На Рис.4.4.2 представлены расчетные спектры DLTS, полученные с использованием формул (4.4.2-4.4.4) для различных значений коэффициента диффузии D_e . Кривая 1 на Рис.4.4.2 получена для $D_e=0$. Это «нормальная» линия DLTS, которая обусловлена релаксацией емкости вследствие термической активации электронов с глубокого уровня в зону проводимости. С увеличением D_e релаксация емкости происходит вследствие туннелирования электронов вдоль дислокации и начинает давать вклад в сигнал DLTS с низкотемпературной стороны пика. При маленьких D_e этот вклад отрицателен (кривые 2 и 3).

«Отрицательный» DLTS сигнал возникает вследствие перемещения электронов, захваченных на дислокацию к границе ОПЗ в течение te , что приводит к уменьшению емкости и только когда электроны окончательно пересекают границу ОПЗ L (или термически активируются в зону проводимости), емкость C растет.

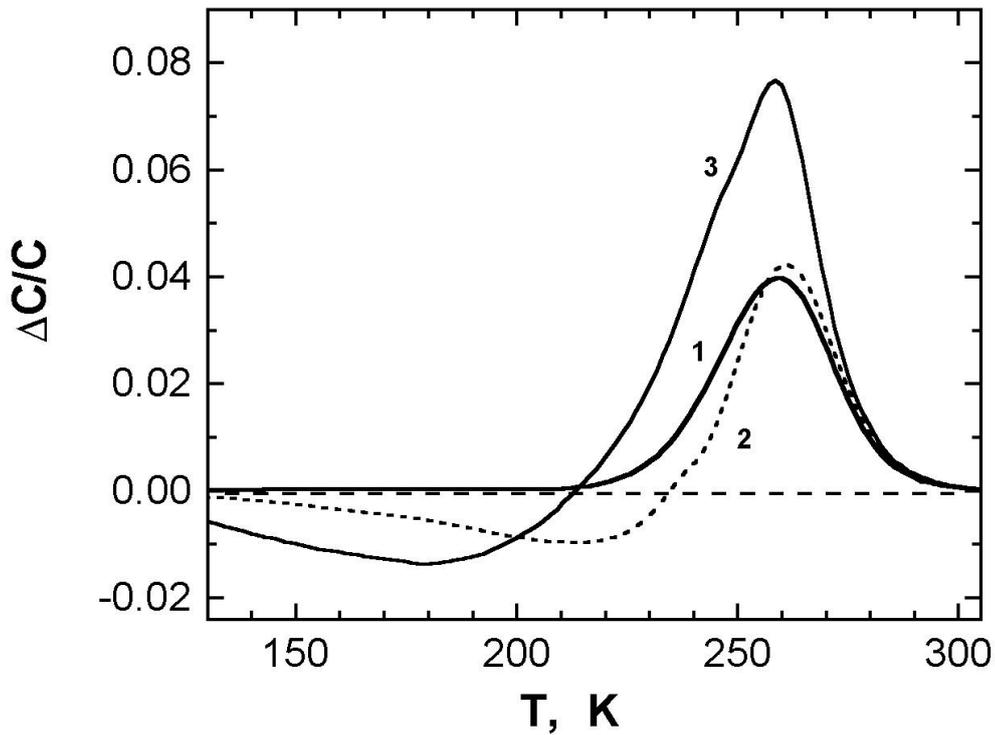


Рисунок 4.4.2. Спектры DLTS теоретически рассчитанные для $D_e = D_{e0} \cdot \exp(-0.07 \text{ эВ}/kT)$: (1) – $D_{e0} = 0$, (2) – $D_{e0} = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, (3) – $D_{e0} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. $N = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $N_D = 10^7 \text{ см}^{-2}$, $\sigma = 10^{-15} \text{ см}^2$, $E_D = E_C - 0.5 \text{ эВ}$, $n_d = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $U_b = 5 \text{ В}$, $U_p = 5 \text{ В}$, $e_n = 17.7 \text{ с}^{-1}$ ($t_e = 24 \text{ мс}$), $t_p = 1 \text{ мс}$.

При очень больших D_e сигнал DLTS исчезает, т.к. электроны покидают ОПЗ, «прыгая» вдоль дислокации за время гораздо короче t_e .

На Рис.4.4.3 показана эволюция $N^*(x)$ за время эмиссии после заполняющего импульса, рассчитанная для $T = 250 \text{ К}$ и $D_e = 0$ (а) и $D_e = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (б).

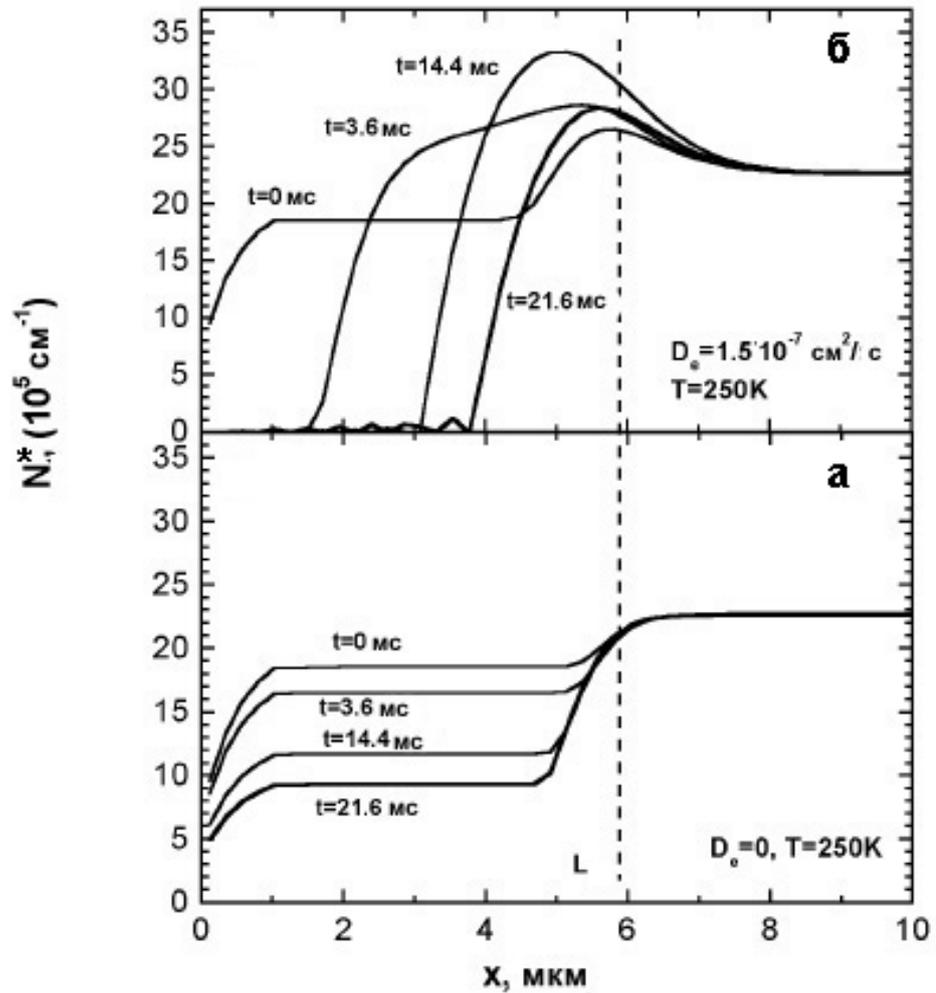


Рисунок 4.4.3. Профили изменения $N^*(x)$ в течение времени эмиссии для $\tau_p=0.1\text{ мс}$: (а) - $D_e=0$, (б) - $D_e=1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. $N=6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $N_D=10^7 \text{ см}^{-2}$, $\sigma=10^{-15} \text{ см}^2$, $E_D=E_C-0.5\text{ эВ}$, $n_d=2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $U_b=5\text{ В}$, $U_p=5\text{ В}$, $e_n=17.7\text{ с}^{-1}$ ($t_e=24\text{ мс}$).

«Отрицательный» DLTS сигнал можно рассматривать как индикатор электронной проводимости вдоль протяженных дефектов. Он может наблюдаться только в узком диапазоне параметров. На Рис.4.4.4 представлена очень сильная зависимость «отрицательного» DLTS сигнала от длительности заполняющих импульсов τ_p , полученная экспериментально (а) и рассчитанная на основе рассмотренной модели (б).

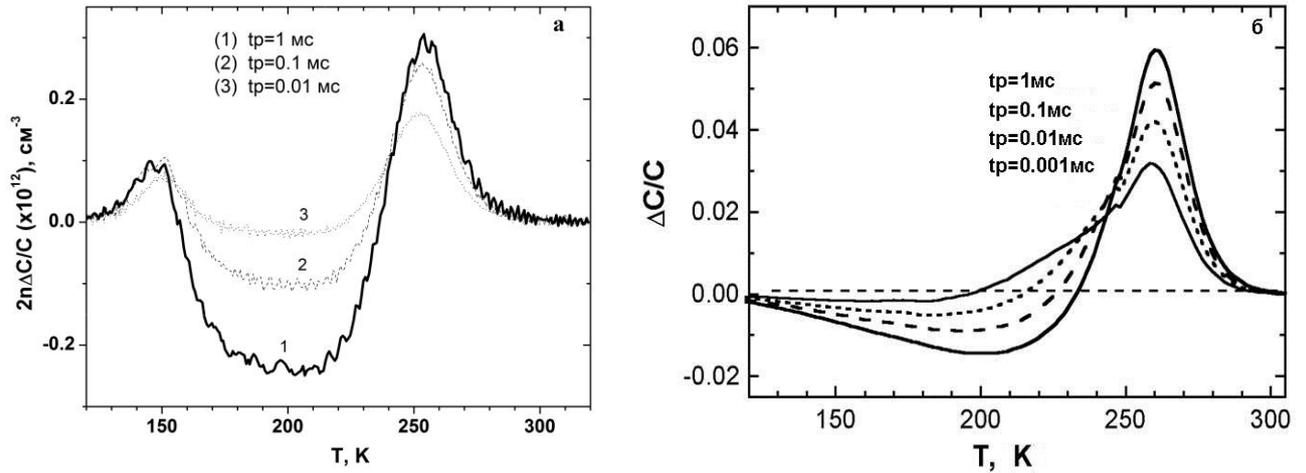


Рисунок 4.4.4. Спектры DLTS: (а) полученные экспериментально, и (б) рассчитанные в зависимости от длительности заполняющих импульсов t_p . $D_e=2 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-0.07 \text{ эВ}/kT)$, $N=6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $N_D=10^7 \text{ см}^{-2}$, $\sigma=10^{-15} \text{ см}^2$, $E_D=E_C-0.5 \text{ эВ}$, $n_d=2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $U_b=5 \text{ В}$, $U_p=5 \text{ В}$, $e_n=17.7 \text{ с}^{-1}$ ($t_e=24 \text{ мс}$).

Поскольку концентрация дырок в непосредственной близости от дислокации, которая в n-типа кремнии отрицательно заряжена, очень высока, обмен дырками между глубокими акцепторными уровнями на дислокации и валентной зоны становится значительным.

Этот эффект особенно заметен когда глубокий уровень близок к середине запрещенной зоны. Амплитуда нормального DLTS пика становится значительно меньше при наличии «отрицательного» сигнала (Рис.4.4.5).

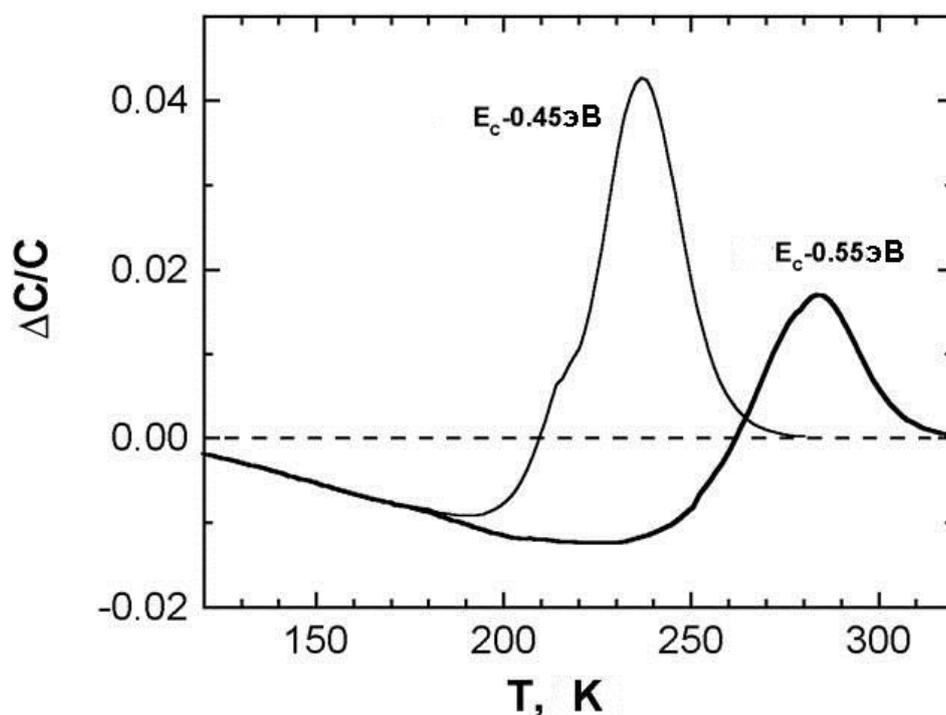


Рисунок 4.4.5. Спектры DLTS, рассчитанные $E_D = E_C - 0.45 \text{ эВ}$ и $E_D = E_C - 0.55 \text{ эВ}$.
 $D_e = 10^{-6} \cdot \exp(-0.07 \text{ эВ}/kT)$, $N = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $N_D = 10^7 \text{ см}^{-2}$, $\sigma = 10^{-15} \text{ см}^2$, $n_d = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $U_b = 5 \text{ В}$, $U_p = 5 \text{ В}$,
 $e_n = 17.7 \text{ с}^{-1}$ ($t_e = 24 \text{ мс}$), $t_p = 1 \text{ мс}$.

В пользу предложенной модели говорит также тот факт, что алюминиевое геттерирование (AlG) при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 90 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин приводит к исчезновению инвертированного DLTS сигнала (Рис.4.4.6). Т.е. уменьшение, в результате AlG, концентрации «С-дефектов», связанных с атомами никеля на дислокациях, приводит к тому, что электроны больше не могут под действием электрического поля «перемещаясь» вдоль дислокации покидать ОПЗ. В результате сигнал DLTS снова становится «нормальным».

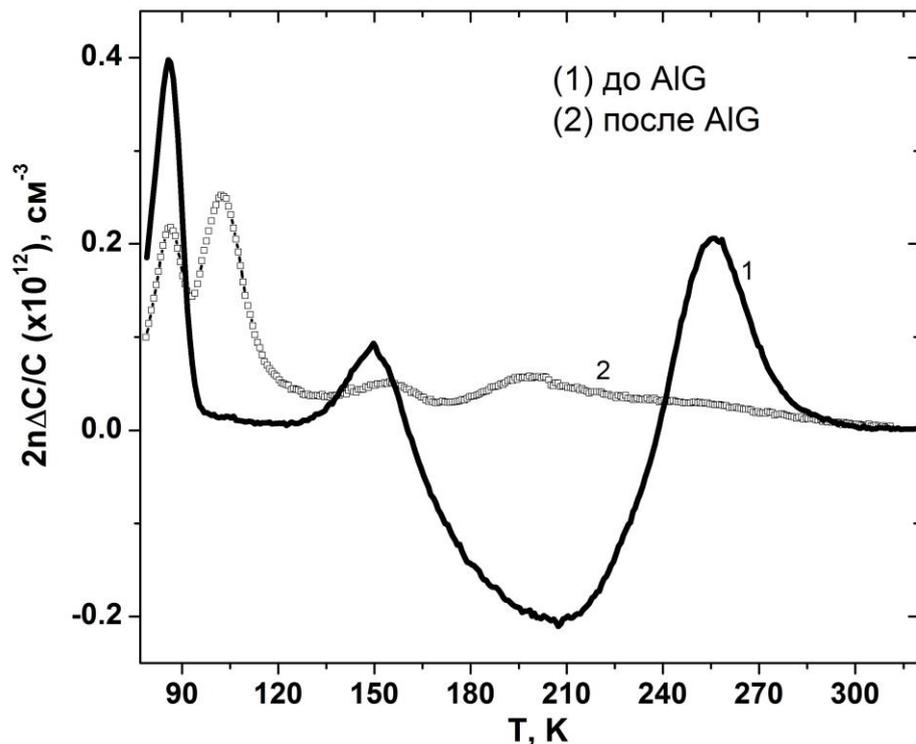


Рисунок 4.4.6. Спектры DLTS образца «FzSi33» до AlG (спектр 1) и после AlG (спектр 2). Параметры DLTS: $U_b=5B$, $U_p=4B$, $t_p=0.1мс$, $e_n=12.5с^{-1}$ ($t_e=152мс$).

4.5. Выводы по главе 4:

1. Методом DLTS на образцах CZ- и FZ-Si было исследовано влияние выдержки образца без приложения нагрузки при температуре $600^{\circ}C$ (дислокации неподвижны) и движения дислокаций на спектры их глубоких уровней.

Было установлено, что отжиг образцов с дислокациями, а также движение дислокаций с небольшой скоростью ($\sim(1-3)мкм/мин$) приводит к увеличению интенсивности «С линии» как в CZ-Si, так и в FZ-Si. Последующее нагружение образца (FZ-Si), заставляющее дислокации двигаться с высокой скоростью ($\sim 10мкм/мин$), приводит к резкому падению «С линии». Предполагается, что «С-дефекты» соответствуют атомам некой примеси, накопленной дислокациями. Двигая дислокации с большой скоростью можно очистить их от примесей.

2. Мы предполагаем, что в качестве такой примеси могут выступать атомы никеля. Действительно, введение атомов никеля в образцы с небольшой

плотностью дислокаций приводит к увеличению амплитуды «С линии». В тоже время из данных по измерению тока наведенного лазерным пучком следует, что после диффузии никеля рекомбинационная активность дислокаций значительно увеличивается.

3. При большой концентрации дефектов, приходящихся на единицу длины дислокации, может возникнуть эффект туннелирования электронов вдоль дислокации, что приводит к появлению инвертированного сигнала DLTS.

ГЛАВА 5

Исследование дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций в плоскостях их скольжения

5.1. Введение

В работах [5-10] методами избирательного химического травления и EBIC было показано, что дислокации в процессе своего движения могут создавать некие дефекты в плоскостях скольжения – так называемые «дислокационные следы».

Природа и свойства, а также механизм генерации таких дефектов могут быть интересны для «инженерии дефектов» в кремнии для солнечной энергетики, поскольку дислокации в кремнии могут двигаться при охлаждении кристаллов в процессе роста. Например, в поликристаллическом кремнии были обнаружены сильно напряженные области, которые демонстрируют высокую рекомбинационную активность [90].

В настоящее время природа и свойства дефектов, ответственных за «следы», не ясна.

В данной главе будут представлены результаты исследования дефектов, возникающих при движении дислокаций в плоскостях их скольжения. Для этого мы использовали пластически деформированные образцы кремния n- и p-типа с небольшой и хорошо контролируемой плотностью дислокаций (10^4 - 10^6 см⁻²) и большим диаметром дислокационных полупетель (1000-2000 мкм), что позволяет ожидать генерации большого количества дефектов в плоскостях скольжения дислокаций. Для детектирования электрически активных дефектов возникающих при движении дислокаций, мы использовали методы DLTS и LBIC, а для детектирования электрически неактивных дефектов - диффузию золота и никеля.

5.2. Детектирование дефектов, возникающих при движении дислокаций, путем декорирования их атомами золота

На Рис.5.2.1(а) и (б) представлены спектры DLTS типичных образцов n- и p-типа кремния. Спектры (1) измерены непосредственно после деформации, а спектры (2) измерены после АIG. В спектрах образцов n-типа после пластической деформации наблюдаются четыре линии, известные в литературе как А-, В-, С- и D-линии, связанные с дислокациями [20, 21, 30] и пик E(0.17). Пик E(0.17) наблюдается и в спектрах DLTS, измеренных в бездислокационных областях того же образца (см. например, Рис.5.2.2).

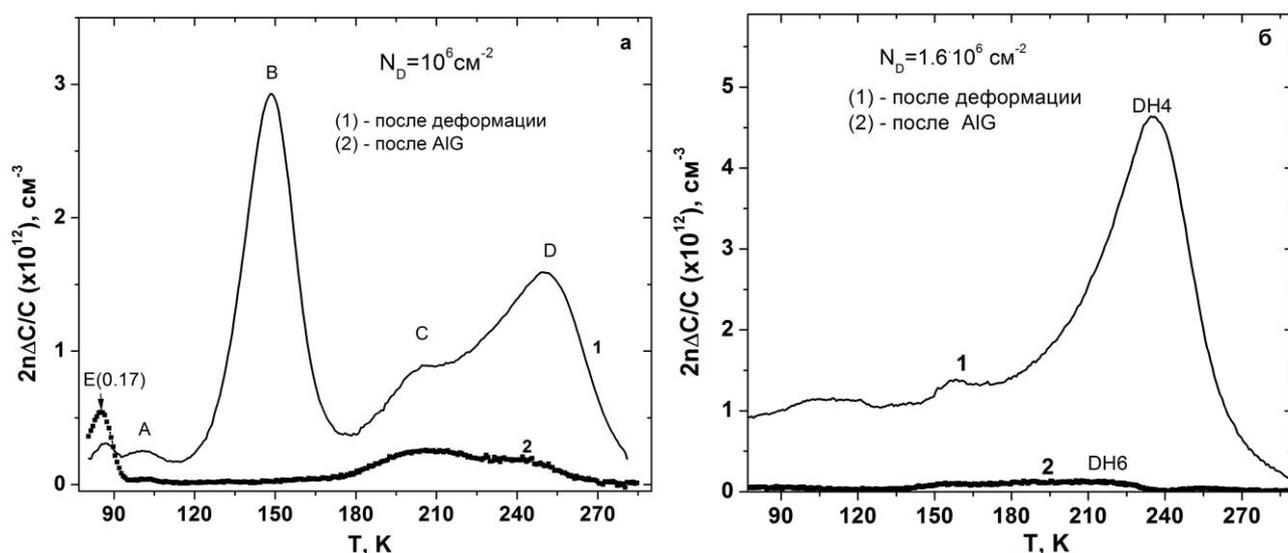


Рисунок 5.2.1. (а) - Спектры DLTS образца n-типа «9FzSi2», измеренные на площадке с плотностью дислокаций 10^6 см^{-2} , (б) – спектры образца p-типа «pFzSi2», измеренные на площадке с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Кривые (1) измерены сразу после деформации при $T=600^\circ\text{C}$, кривые (2) - после АIG при $T=830^\circ\text{C}$. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $\tau_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

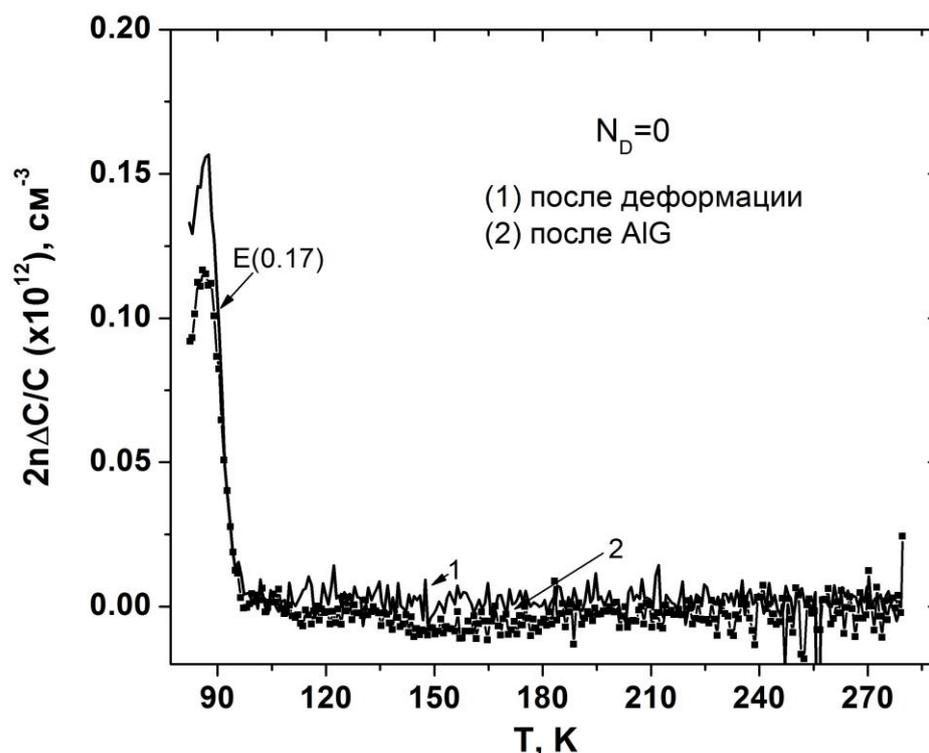


Рисунок 5.2.2. Спектры DLTS образца n-типа «9FzSi2», измеренные на площадке, не содержащей дислокаций. Кривая (1) измерена сразу после деформации при $T=600^\circ\text{C}$, кривая (2) - после AIG при $T=830^\circ\text{C}$. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

В спектре DLTS образца p-типа, измеренном в области, содержащей дислокации, после пластической деформации наблюдаются несколько широких перекрывающихся линий. Близкие по параметрам линии наблюдались и ранее (например, [29, 30, 32, 34]). Необходимо отметить, что амплитуда всех линий в спектрах DLTS после деформации в наших образцах n- и p-типа не превышает значений, которые можно ожидать для дефектов, локализованных на дислокациях с учетом наличия Кулоновского барьера вокруг дислокаций (см. Глава 1, §1.2). Однако мы не можем исключить, что дефекты, возникающие в процессе движения дислокаций могут давать вклад в наблюдаемые нами спектры DLTS. В нашем случае для $N_D=10^6\text{см}^{-2}$ концентрация дефектов с глубокими уровнями не превышает $(3-4)\cdot 10^{12}\text{см}^{-3}$, т.е. концентрация электрически активных дефектов в «следах» для каждой дислокации не превышает $(3-4)\cdot 10^7\text{см}^{-2}$.

Как ранее уже отмечалось в пункте **1.3.** Главы 1 большинство дефектов, ответственных за линии DLTS в пластически деформированном кремнии термически нестабильны, за исключением «С-дефектов» и дефектов, дающих DLTS линию $E_v+0.35\text{эВ}$. В Главе 4 показано, что «С линия» связана с атомами никеля на дислокациях. Это означает, что АIG должно приводить к значительному уменьшению концентрации всех дефектов с глубокими уровнями в наших образцах. Действительно, как видно из Рис.5.2.1(а) после АIG «А»- и «В-дефекты» исчезают, а концентрация «С»- и «D-дефектов» значительно уменьшается до $(2-3)\cdot 10^{11}\text{ см}^{-3}$. В p-Si АIG также приводит к сильному снижению концентрации всех глубоких дефектов до концентрации менее 10^{11} см^{-3} . В бездислокационных областях этих же образцов сигнал DLTS после АIG ниже уровня шума, за исключением пика $E(0.17)$ (см. кривая 2 Рис.5.2.2). Таким образом, после АIG концентрация электрически активных дефектов в «следах» становится еще на порядок меньше.

На Рис.5.2.3 представлены карты диффузионной длины электронов L_D , рассчитанные из карт тока, наведенного лазерным пучком с длиной волны 980нм, в образце p-Si, в который дислокации были введены от отдельных уколов пирамидки, нанесенных на расстоянии 300мкм друг от друга. Рис.5.2.3(а) соответствует карте L_D после деформации, Рис.5.2.3(б) – после АIG. Для того чтобы иметь представление о геометрии полупетель, зарождающихся в наших образцах, одна из них схематически изображена на Рис.5.2.3(а).

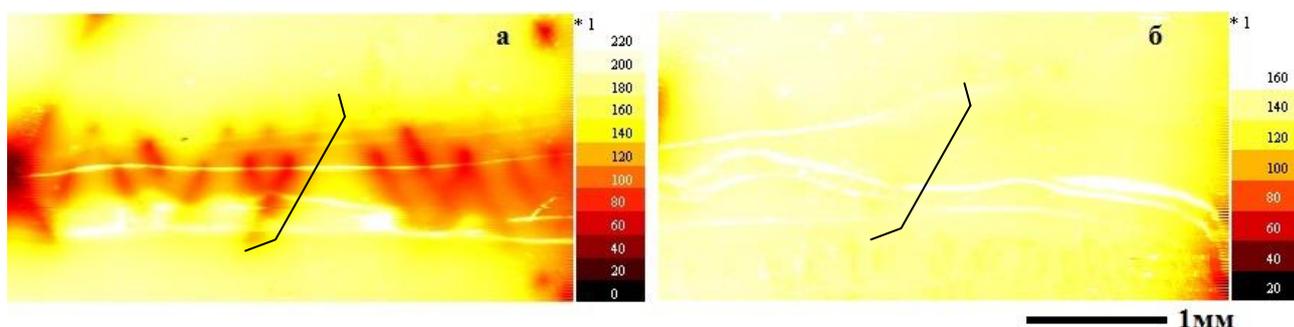


Рисунок 5.2.3. Карты L_D одной и той же области образца «1p2886Si2», полученные после деформации (а) и после АIG (б).

Из Рис.5.2.3(а) видно, что сразу после деформации в картах L_D действительно наблюдаются некие электрически активные дефекты в

плоскостях скольжения дислокаций. Контраст от самих дислокаций в картах L_D не наблюдается. Это означает, что после деформации они достаточно чистые [16].

Применение процедуры AIG должно способствовать дальнейшему уменьшению электрон-дырочной рекомбинации на дислокациях [16], [18]. Действительно, после AIG ни дислокации, ни дефекты в плоскостях скольжения дислокаций не активны в рекомбинации. Что согласуется с результатами DLTS измерений.

Таким образом, если наблюдаемые в DLTS электрически активные дефекты соответствуют полной концентрации дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций, то в таких небольших концентрациях они не должны сильно влиять на КПД солнечных элементов.

Однако возможно, что не все дефекты, образующиеся в процессе движения дислокаций, электрически активны. Для проверки данного предположения мы и использовали диффузию атомов золота, поскольку как было отмечено в §1.5.3 Главы 1 профили диффузии золота очень чувствительны к наличию электрически неактивных точечных дефектов.

На Рис.5.2.4 приведены DLTS спектры образцов n- и p-типа с плотностью дислокаций $N_D \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ после диффузии золота при температуре 700°C .

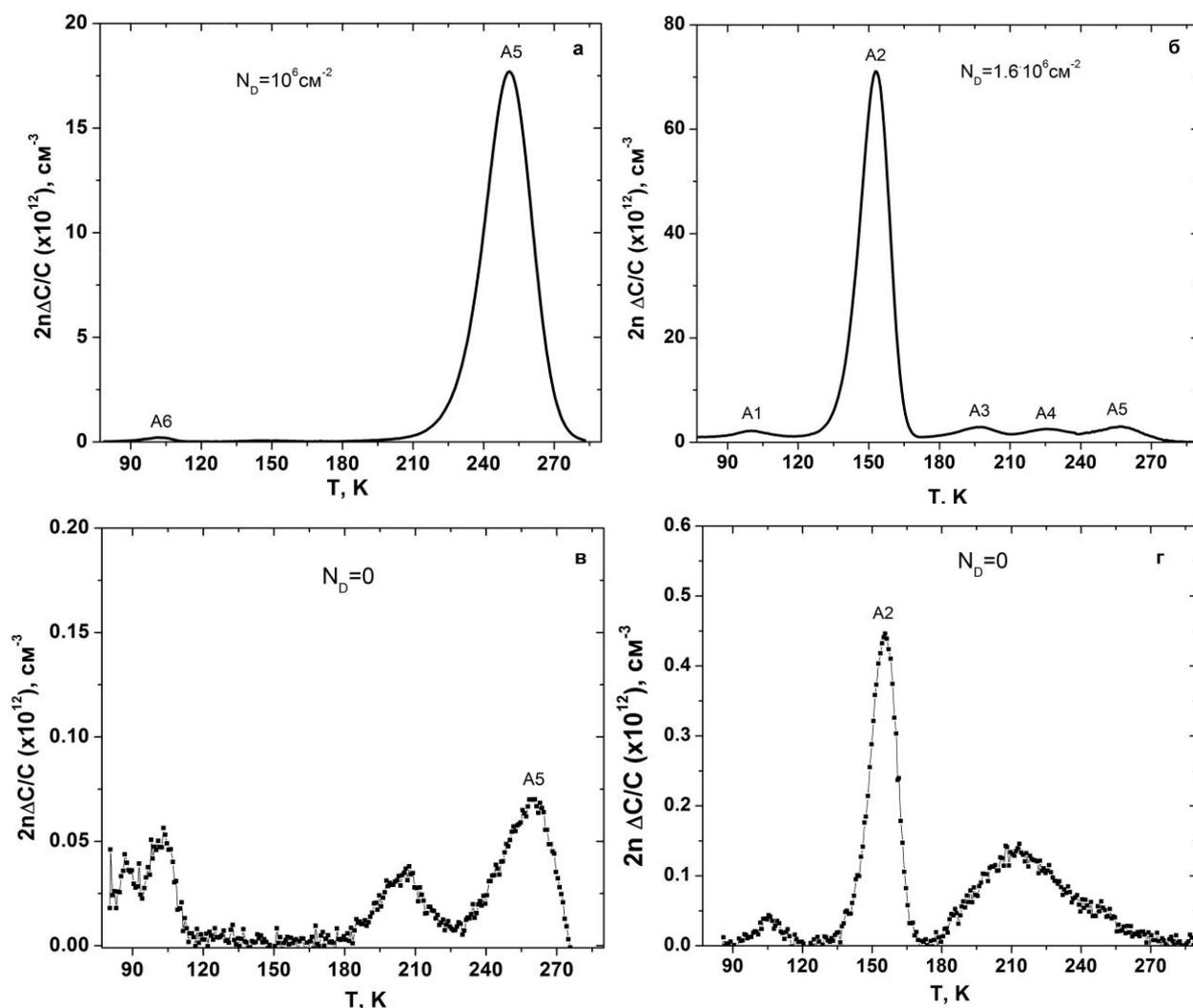


Рисунок 5.2.4. Спектры DLTS образцов n-типа (рис.(а),(в)) и p-типа (рис.(б),(г)), полученные на площадках, содержащих дислокации и бездислокационных площадках после диффузии золота при температуре 700°C в течение 3ч. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

В спектрах на Рис.5.2.4(а), (б) можно выделить 6 линий А1-А6. Соответствующие им зависимости Аррениуса представлены на Рис.5.2.5.

Как видно из Рис.5.2.4, в спектрах преобладают линии А2 и А5. А2 соответствует хорошо известному из литературы донорному уровню атомов золота в узлах решетки кремния (Au_s) [51] с энергией $E_{\text{Aud}}=E_v+0.33\text{эВ}$.

Пик А5 совпадает по параметрам с DLTS центром «Au+G4» [52, 91] и соответствует акцепторному уровню атомов золота Au_s , расположенному в верхней половине запрещенной зоны $E_{\text{Aua}}=E_c-0.52\text{эВ}$ и комплексу Au-H с $E_{\text{AuH}}=E_c-0.6\text{эВ}$.

Пик А3 близок по параметрам к комплексу железо-золото FeAu [92].

Пик А4 в наших образцах соответствует неким приповерхностным состояниям (ближе 2мкм к поверхности) и, по этой причине, не представляет для нас интереса. Заметим, что по параметрам он близок к наблюдаемому ранее пику G3 [52], который вероятно связан с неким комплексом, содержащим водород.

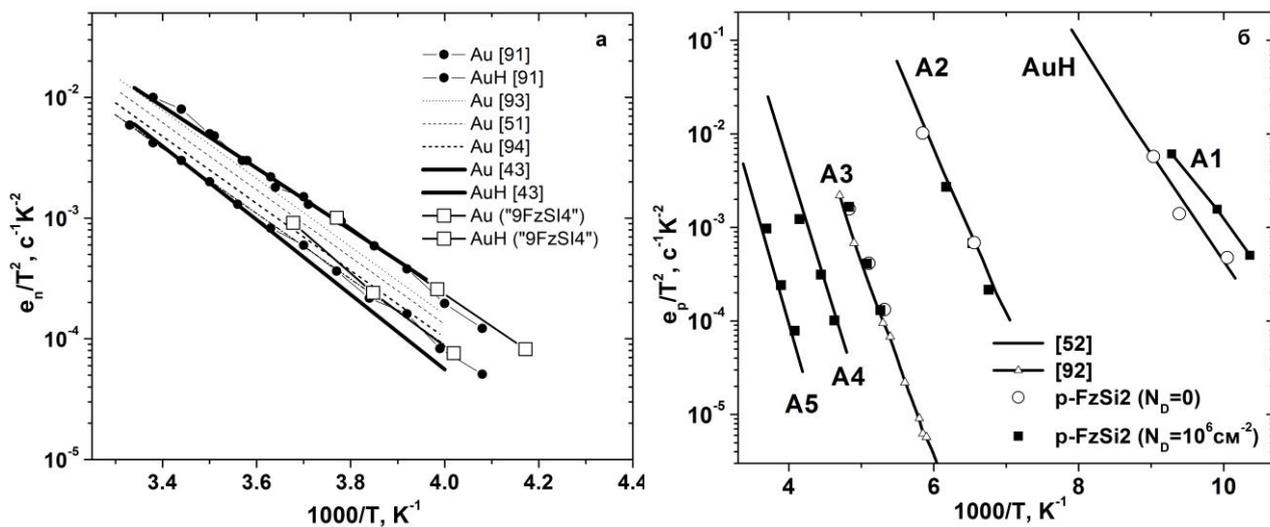


Рисунок 5.2.5. Зависимости Аррениуса для пиков А1-А6, наблюдаемых в спектрах DLTS образцов n- и p-типа после диффузии золота. (а) Кривые с квадратами получены для образцов n-Si; (б) Кривые с кружками получены для бездислокационной области, кривые с квадратами – для области, где плотность дислокаций составляла 10^6см^{-2} . Кривые без символов – литературные данные.

Пик А1 формально близок по своему положению к наблюдаемому ранее в [52] пику, соответствующему донорному уровню комплекса золото-водород Au-H. Однако, как видно из Рис.5.2.5, измеренная нами зависимость Аррениуса для пика А1 заметно отличается от литературных данных [52] для Au-H. Таким образом, природа этой линии пока непонятна и более подробно будет рассмотрена в §5.4 данной Главы.

Для того чтобы оценить концентрацию электрически неактивных дефектов, возникающих в процессе движения дислокаций мы построили зависимости концентрации $[\text{Au}_s]$ от расстояния d от поверхности вглубь образца после диффузии золота с его поверхности. Концентрация атомов золота в узлах решетки кремния $[\text{Au}_s]$ определялась из амплитуды DLTS пика А2 (для образцов p-Si). Соответствующие зависимости представлены на Рис.5.2.6.

Точками на рисунке обозначены экспериментально измеренные концентрации атомов золота $[Au_s]$ для одного из образцов р-типа, полученные на площадке с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (треугольники) и на площадке без дислокаций (квадраты).

Сплошными кривыми на Рис.5.2.6 показаны расчетные зависимости концентрации золота Au_s от глубины. Подробности компьютерного моделирования рассмотрены в §2.9 Главы 2.

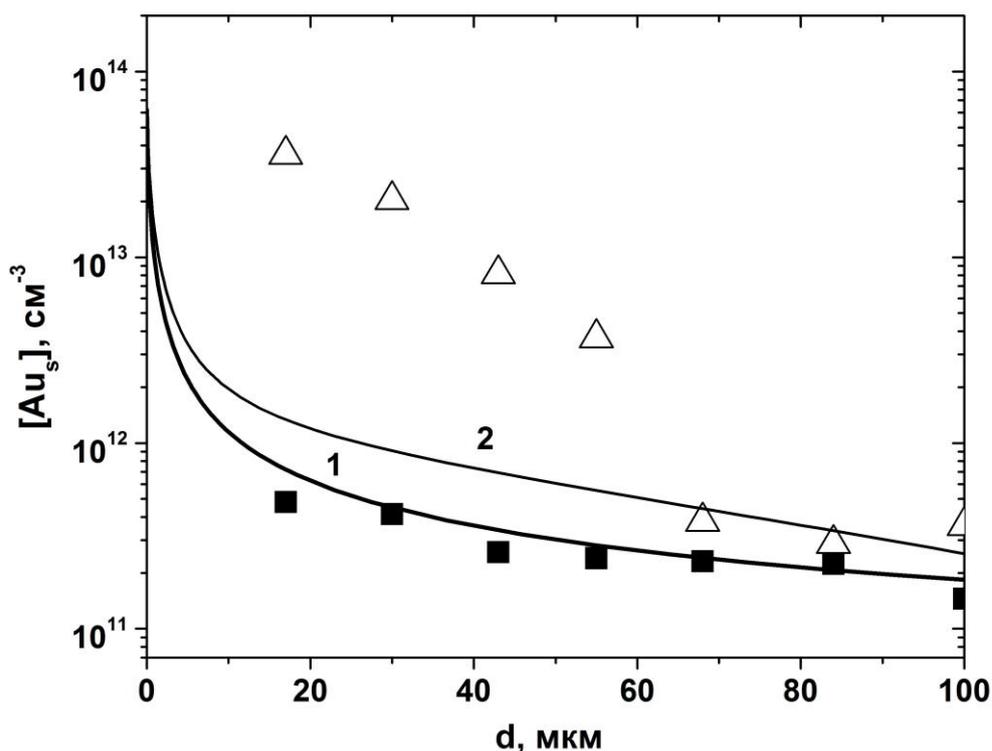


Рисунок 5.2.6. Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации атомов золота в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь образца р-типа «рFzSi2» без дислокаций (квадраты) и с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (треугольники) после диффузии золота при 700°C 3 ч. Сплошные кривые – результат моделирования процесса диффузии золота.

Сплошные кривые (1) и (2) на Рис.5.2.6 получены для равновесных начальных концентраций вакансионных комплексов $[V_{\text{trail}}]_{\text{init}} \approx [V]_{\text{eq}} \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и собственных межузельных атомов $[I]_{\text{init}} \approx [I]_{\text{eq}} \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ для плотности дислокаций $N_D=0$ (кривая 1) и $N_D=1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (кривая 2) соответственно.

Тот факт, что кривая (2) лежит заметно выше, чем кривая (1) неудивителен. Аналогичные результаты наблюдались ранее экспериментально и хорошо поняты теоретически [37, 41]. Это связано с тем, что обычно атомы

золота диффундируют по kick-out механизму, что приводит к генерации собственных межузельных атомов кремния I и сильному пересыщению образца собственными межузельными атомами $[I] \gg [I]_{eq}$. В результате реакции $Au_s + I \leftrightarrow Au_i$ происходит уменьшение концентрации $[Au_s]$ атомов золота в узлах решетки. Поскольку дислокации являются хорошим стоком для межузельных атомов кремния, их наличие приводит к уменьшению $[I]$ и, соответственно, к увеличению $[Au_s]$.

Однако, как видно из Рис.5.2.6, экспериментально измеренная концентрация золота $[Au_s]$ в образце с $N_D \approx 1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ намного выше расчетной кривой (2). При равновесных начальных концентрациях собственных точечных дефектов, расчетная концентрация атомов золота $[Au_s]$ на глубине 20 мкм должна составлять порядка 10^{12} см^{-3} , тогда как в нашем образце она в 20 раз больше, $[Au_s] \approx 3.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Аналогичные результаты были получены нами на всех образцах как n-, так и p-типа, с плотностью дислокаций в интервале $10^4 - 10^6 \text{ см}^{-2}$.

На наш взгляд, единственное разумное объяснение аномально большой концентрации $[Au_s]$ золота в наших образцах с дислокациями заключается в предположении, что в процессе движения дислокаций (при 600°C) в их плоскостях скольжения генерируются некие неравновесные дефекты вакансионного типа. При этом существенный вклад в процесс диффузии золота дает реакция типа $Au_i + V_{x_{trail}} \leftrightarrow Au_s + x$.

На Рис.5.2.7 сплошными кривыми (1), (2) и (3) показаны профили $[Au_s]$, полученные путем компьютерного моделирования процесса диффузии золота для начальной концентрации вакансионных дефектов $[V_{x_{trail}}]_{init} = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и различных значений коэффициента их диффузии D_V . Кривая (1) соответствует значению $D_V = 9.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 700°C (согласно выражению (2.9.16) §2.9 Глава 2). Видно, что кривая (1) плохо коррелирует с экспериментальными данными. При расчетах предполагалось, что радиус реакции $\{V + Au_i\}$ составляет $r_{Au-V} = 1$ нм. Чтобы получить хорошую корреляцию расчетной кривой с экспериментальными данными необходимо значительно уменьшить

коэффициент диффузии D_V . Кривая (2), рассчитанная в предположении $D_V = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{\text{Au-V}} = 0.15 \text{ нм}$, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кривая (3) соответствует $D_V = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{\text{Au-V}} = 0.01 \text{ нм}$, что также коррелирует с экспериментальными данными довольно хорошо.

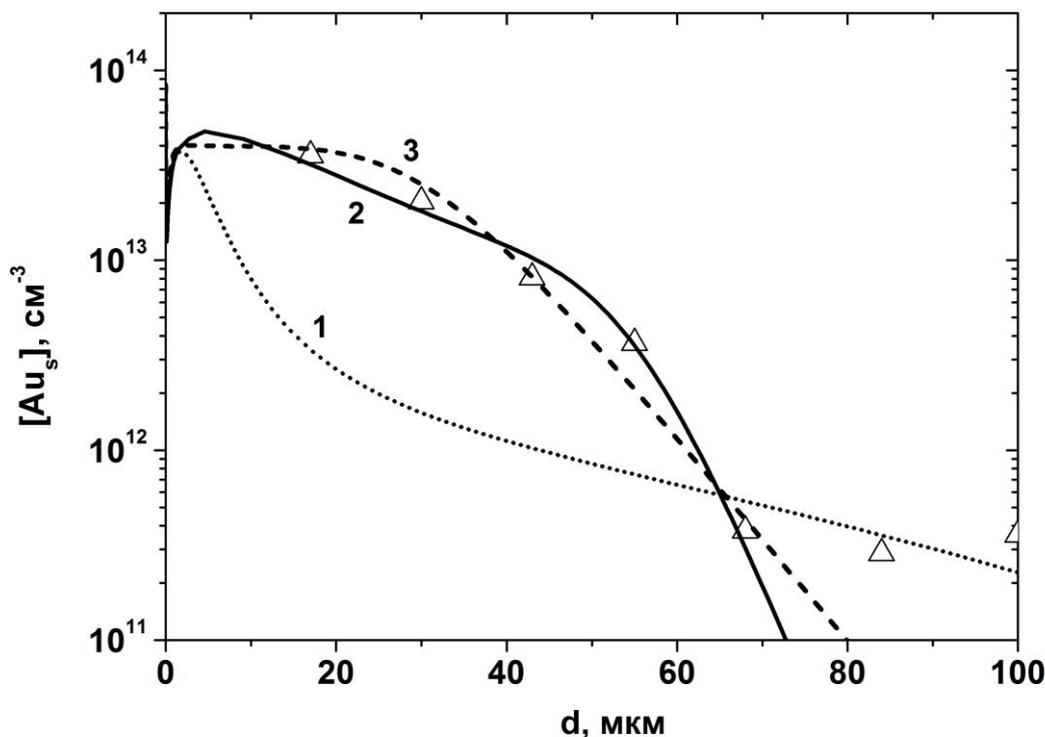


Рисунок 5.2.7. Экспериментальная и расчетные зависимости концентрации атомов золота в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь образца p -типа «pFzSi2» с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (треугольники) после диффузии золота при 700°C 3 ч. Точки соответствуют экспериментальным данным. Кривые – результат моделирования процесса диффузии золота. Кривая (1) рассчитана в предположении $D_V = 9.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{\text{Au-V}} = 1 \text{ нм}$, кривая (2) - $D_V = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{\text{Au-V}} = 0.15 \text{ нм}$, кривая (3) - $D_V = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{\text{Au-V}} = 0.01 \text{ нм}$.

Дополнительным аргументом в пользу предложенной модели является наблюдение в некоторых образцах логарифмической зависимости амплитуды DLTS пика Au_s от длительности заполняющего импульса t_p . Однако это наблюдается лишь в образцах, не подвергавшихся после деформации процедуре AlG, т.е. нагреву до $800\text{-}830^\circ\text{C}$.

На Рис.5.2.8, для примера, приведены спектры DLTS для разных t_p , измеренные в области, содержащей дислокации, образца n -типа после диффузии золота при 700°C (без применения AlG). Преобладающий в спектре пик A5 с $E_{\text{AuA}} = E_c - 0.52 \text{ эВ}$ соответствует акцепторному уровню золота Au_s [91].

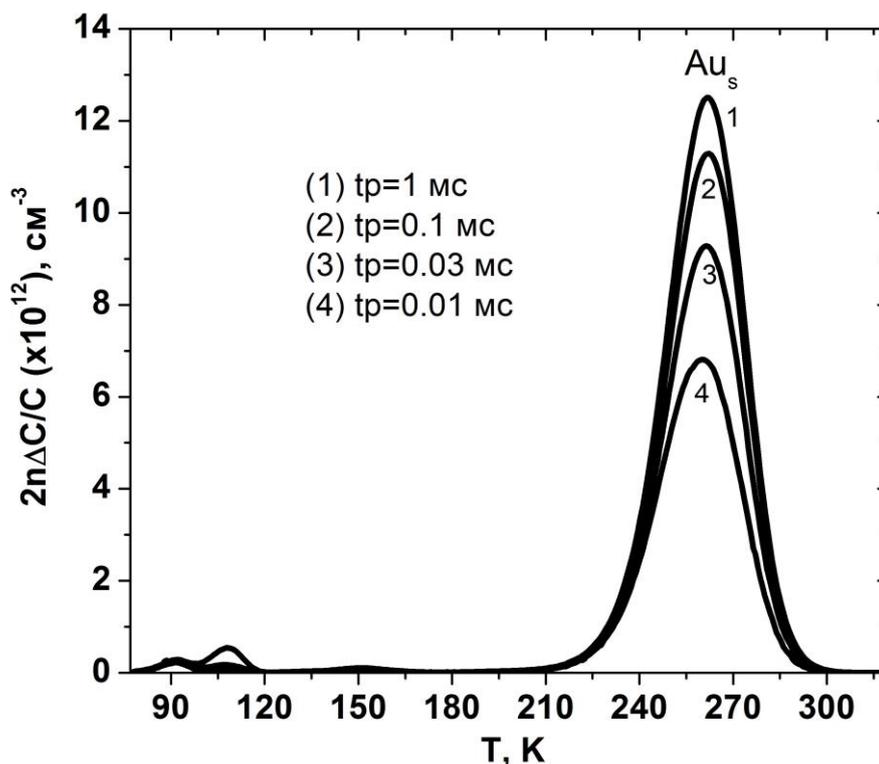


Рисунок 5.2.8. Спектры DLTS образца «nFz6» после диффузии золота при $T=700^{\circ}\text{C}$ в течение 3ч, полученные на дислокационной площадке ($N_D=5\cdot 10^4\text{cm}^{-2}$) в зависимости от длительности заполняющего импульса. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $e_n=12.3\text{с}^{-1}$ ($\tau_e=34\text{мс}$).

Наблюдающаяся логарифмическая зависимость амплитуды пика от τ_p свидетельствует о сильно неоднородном распределении золота в образце, приводящем к возникновению Кулоновского изгиба зон вокруг «облаков» золота с высокой локальной концентрацией $[\text{Au}_s]_{\text{Loc}} > n$ при захвате электронов на атомы золота. Мы полагаем, что эти «облака» расположены вблизи плоскостей скольжения дислокаций, где находились возникающие при движении дислокаций вакансионные комплексы. Это подтверждает предположение, что коэффициент диффузии D_V этих комплексов при 700°C достаточно мал, чтобы сохранить сильно неоднородное их распределение, необходимое для возникновения сильного Кулоновского потенциала.

Данные LBIC измерений также это подтверждают. На Рис.5.2.9 приведены карты диффузионной длины электронов L_D образца p-Si до и после диффузии золота при 700°C в течение 3ч.

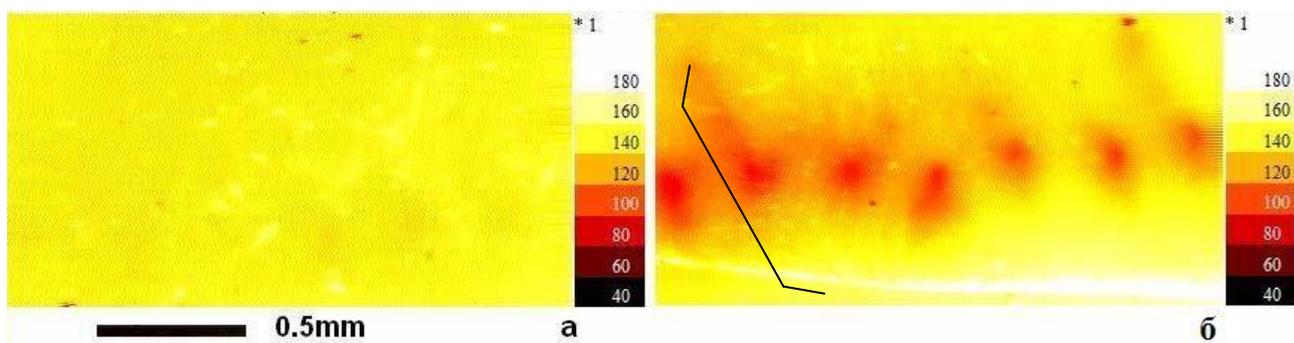


Рисунок 5.2.9. Карты L_D одной и той же области образца «1p2886Si2», полученные после ALG (а) и после диффузии золота (б).

На Рис.5.2.9 линиями схематически изображена дислокационная полупетля, которая зарождается в нашей геометрии кристаллов. Видно, что после диффузии золота значение величины L_D сильно неоднородно, а, следовательно, атомы золота распределены сильно неоднородно, что в свою очередь говорит о неоднородном распределении дефектов в плоскостях скольжения дислокаций.

Таким образом, используя диффузию золота, было показано, что в процессе движения дислокаций в их плоскостях скольжения образуются некие вакансионные комплексы с небольшим коэффициентом диффузии (при 700°C $D_{V_{\text{trail}}} < 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Большая часть этих дефектов электрически неактивна и до взаимодействия с атомами золота не наблюдается в спектрах DLTS и картах LBIC.

5.3. Взаимодействие атомов никеля с вакансионными дефектами, возникающими при движении дислокаций

В §3.3 и §3.4 Главы 3 было показано, что для определения концентрации неравновесных вакансионных дефектов в кремнии можно использовать метод, основанный на измерении электрически активных атомов никеля после диффузии никеля с поверхности.

Поскольку, как было показано в §5.2, в процессе движения дислокаций при 600°C в их плоскостях скольжения возникают вакансионные комплексы, то

мы могли бы попытаться применить описанную в Главе 3 методику и оценить энергию связи этих комплексов, рассмотрев реакцию их взаимодействия с различными металлами: $M_i + V_{x_{\text{trail}}} \Rightarrow M_s + x$. В данной работе мы это проделали для атомов никеля и в данном пункте будут представлены результаты такого эксперимента.

На основании результатов, полученных в Главе 3 и данных DLTS измерений наших образцов, содержащих дислокации и созданные ими $V_{x_{\text{trail}}}$ -комплексы, рассмотренных в §5.2, можно ожидать, что в спектрах DLTS таких образцов после диффузии никеля будет наблюдаться пик с максимумом при 224К (ожидаемое положение пика схематически показано вертикальной линией), соответствующий Ni_s с амплитудой $[Ni_s] = [V_{x_{\text{trail}}}] \approx (2-5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Однако, как видно из Рис.5.3.1, после диффузии никеля в спектре DLTS пика, соответствующего Ni_s , нет, а наблюдается только широкая «С линия».

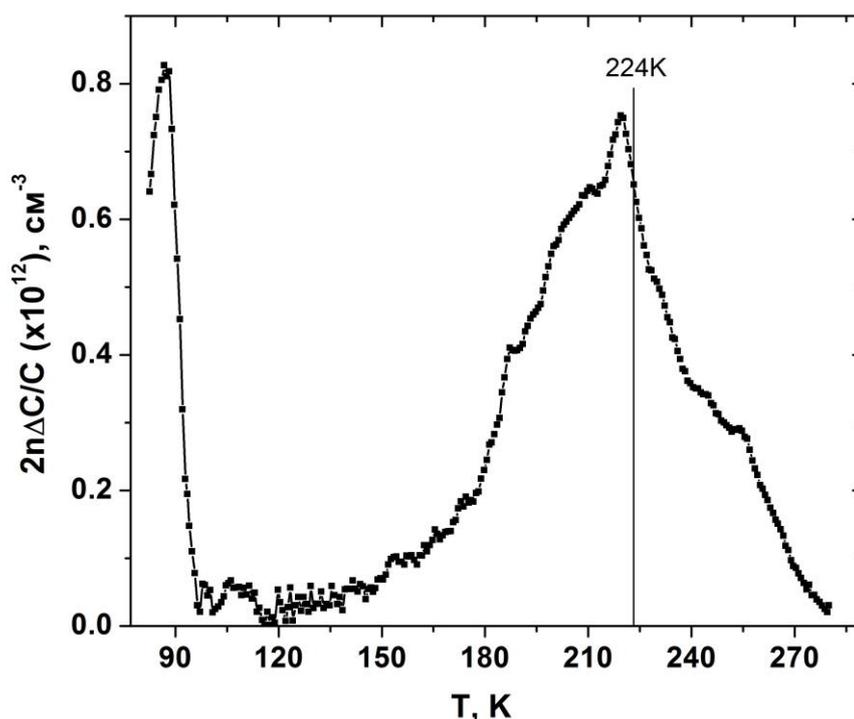


Рисунок 5.3.1. Спектр DLTS образца «9FzSi4», измеренный на площадке с плотностью дислокаций $N_D = 10^6 \text{ см}^{-2}$ после диффузии никеля при $T = 600^\circ \text{C}$. Параметры DLTS: $U_b = 5 \text{ В}$, $U_p = 4.8 \text{ В}$, $t_p = 0.1 \text{ мс}$, $e_n = 2.87 \text{ с}^{-1}$ ($t_e = 148 \text{ мс}$).

Это означает, что либо по какой-то причине вакансионные комплексы в плоскостях скольжения дислокаций в данных образцах не образовались, либо

атомы никеля не взаимодействуют с ними. Чтобы убедиться, что вакансионные комплексы действительно возникают, мы на одном и том же образце после диффузии атомов никеля провели диффузию атомов золота. На Рис.5.3.2 представлены спектры DLTS образца «9FzSi4», измеренные на площадке с плотностью дислокаций $N_D=10^6 \text{ см}^{-2}$ после диффузии никеля (спектр 1) и после диффузии золота (спектр 2).

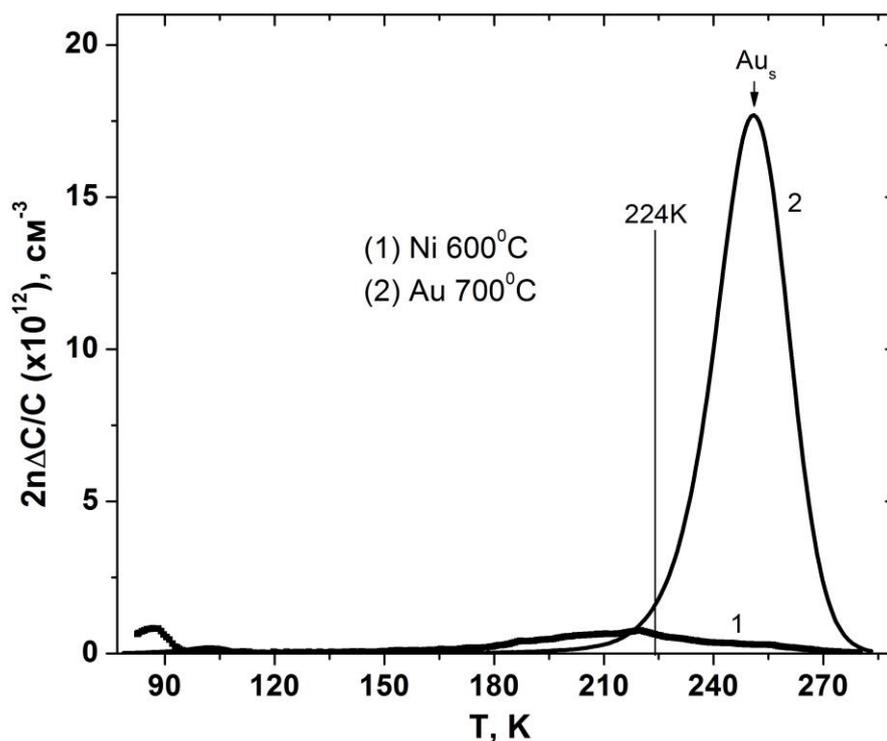


Рисунок 5.3.2. Спектры DLTS образца «9FzSi4» после диффузии никеля при $T=600^\circ\text{C}$ (спектр 1) и золота при $T=700^\circ\text{C}$ (спектр 2). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $\tau_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

Видно, что после диффузии золота в спектре DLTS появляется линия, соответствующая атомам золота в узлах решетки кремния [Au_s]. При этом концентрация [Au_s], как мы и ожидали, составляет порядка $1.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в процессе движения дислокаций в их плоскостях скольжения действительно возникли некие вакансионные комплексы, но атомы никеля, в отличие от атомов золота, не взаимодействуют с этими вакансионными комплексами. Карты диффузионной длины неосновных носителей L_D полностью подтверждают результаты DLTS измерений (см., например Рис.4.3.5

Глава 4). Следовательно, можно предположить, что энергия связи этого комплекса больше 2.5эВ (см. §3.3 Глава 3).

Отметим, что после диффузии золота амплитуда «С линии» в спектре DLTS значительно уменьшилась (Рис.5.3.2). Данный факт может быть обусловлен тем, что растворимость никеля в золоте большая и в процессе диффузии золота концентрация атомов никеля в кремнии уменьшается за счет его диффузии в слой золота, напыленный на поверхность кремния [95]. Этот эффект подобен АIG. Однако мы не можем исключить, что в процессе диффузии золота идет реакция типа: $Ni_s + Au_i \Rightarrow Ni_i + Au_s$.

Таким образом, при движении дислокаций в плоскостях их скольжения образуются вакансионные комплексы, которые обладают следующими свойствами:

- большая часть дефектов термически стабильна до $T=830^{\circ}C$;
- не все комплексы $V_{x_{trail}}$ электрически активны, и обнаружить их наличие методами DLTS и LBIC можно только после их взаимодействия с атомами золота: $Au_i + V_{x_{trail}} \Rightarrow Au_s + x$ (или возможно каким-либо другим переходным металлом);
- при $T=700^{\circ}C$ дефекты имеют маленький коэффициент диффузии $D_{V_{x_{trail}}} < 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$;
- энергия связи $V_{x_{trail}}$ больше 2.5эВ.

Рассмотрим, какие вакансионные комплексы могут удовлетворять перечисленным свойствам.

Заметим, что это не могут быть одиночные вакансии, поскольку они имеют большой коэффициент диффузии [96].

В табл. 5.3.1 приведены данные о температуре отжига T_{ann} , энергии связи E_{bind} и электрических свойствах некоторых радиационных вакансионных комплексов, наблюдающихся в кремнии.

Таблица 5.3.1

| Вакансионный комплекс | $T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$ | $E_{\text{bind}}, \text{эВ}$ | Энергетическое положение в запрещенной зоне |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| VO | 300-350 [97] | 1.7±0.4 [98] | $E_c-0.15$ эВ [99] |
| V_2 | 285 [100] | 1.47 [101] | $E_c-0.23$ эВ $E_c-0.43$ эВ $E_v+0.23$ эВ [102] |
| V_2O | 355 [103] | 1.7 [103] | $E_v+0.24$ эВ $E_c-0.47$ эВ $E_c-0.23$ эВ [103] |
| VO_2 | 450-500 [104] | 2.7 [98] | Электрически неактивен VO_2 - бистабилен, в конфигурации VO_2^* имеет уровень E_c- 0.06 эВ [104] |
| VOH | 300 [105] | | $E_c-0.32$ эВ [105] |
| VH | 250 [105] | 2.50 [96] | $E_c-0.45$ эВ [105] |
| V_2H | 320 [105] | | $E_c-0.42$ эВ [105] |
| VP | 375 [106] | | $E_c-0.42$ эВ [106] |

Из таблицы видно, что все вакансионные комплексы стабильны только до температуры $T_{\text{ann}} < 500^\circ\text{C}$ и электрически активны, за исключением комплекса VO_2 . Кроме того, все они имеют энергию связи $E_{\text{bind}} < 2.5$ эВ, также за исключением VO_2 .

Кандидатом на $V_{x_{\text{trail}}}$ -комплекс может быть кластер из 6 вакансий (V_6). Согласно теоретическим расчетам [107] комплекс V_6 наиболее стабильный из комплексов типа V_n . Этот комплекс согласно расчётам может иметь свойства очень похожие на свойства $V_{x_{\text{trail}}}$: он не должен иметь уровней в запрещенной зоне кремния, экспериментально никогда не наблюдался, поскольку не видим ни с помощью DLTS, ни ЭПР, ни в фотолюминесценции, ни FTIR, но должен, как предполагается в работе [107], взаимодействовать с примесями.

Однако на данный момент нам не удалось точно определить какой именно вакансионный комплекс образуется при движении дислокаций.

5.4. Взаимодействие атомов золота с дислокациями в кремнии

В работе [38] методом нейтронно-активационного анализа было показано, что энергия атомов золота на дислокациях в кремнии значительно (на 1.7-2.7эВ) ниже, чем в решетке кремния вдали от дислокаций. Это означает, что дислокации должны захватить много золота. В пользу данного предположения свидетельствуют и наши эксперименты по движению дислокаций, декорированных атомами золота: после диффузии золота большая часть дислокаций не «движется». При увеличении нагрузки, прикладываемой к образцу при четырехточечном изгибе, дислокации остаются «закрепленными» и служат источником новых дислокаций.

Если золото, захваченное на дислокации, имеет глубокие электронные состояния в запрещенной зоне кремния, должны наблюдаться соответствующие пики DLTS с амплитудой $2n\Delta C/C \approx N_D \cdot ((1.6-2) \cdot 10^6 \text{см}^{-1})$. Пики DLTS с амплитудами такого порядка действительно наблюдаются в спектрах DLTS наших образцов с плотностью дислокаций $N_D = 10^5 - 10^6 \text{см}^{-2}$. Анализ наших данных показывает, что на роль DLTS сигнала от золота в ядрах дислокаций Au-D может претендовать лишь пик A1 (см. Рис.5.2.4(б) и Рис.5.2.5(б) §5.2), наблюдающийся в образцах p-Si с дислокациями после диффузии золота. В увеличенном масштабе спектры одного из таких образцов показаны на Рис.5.4.1.

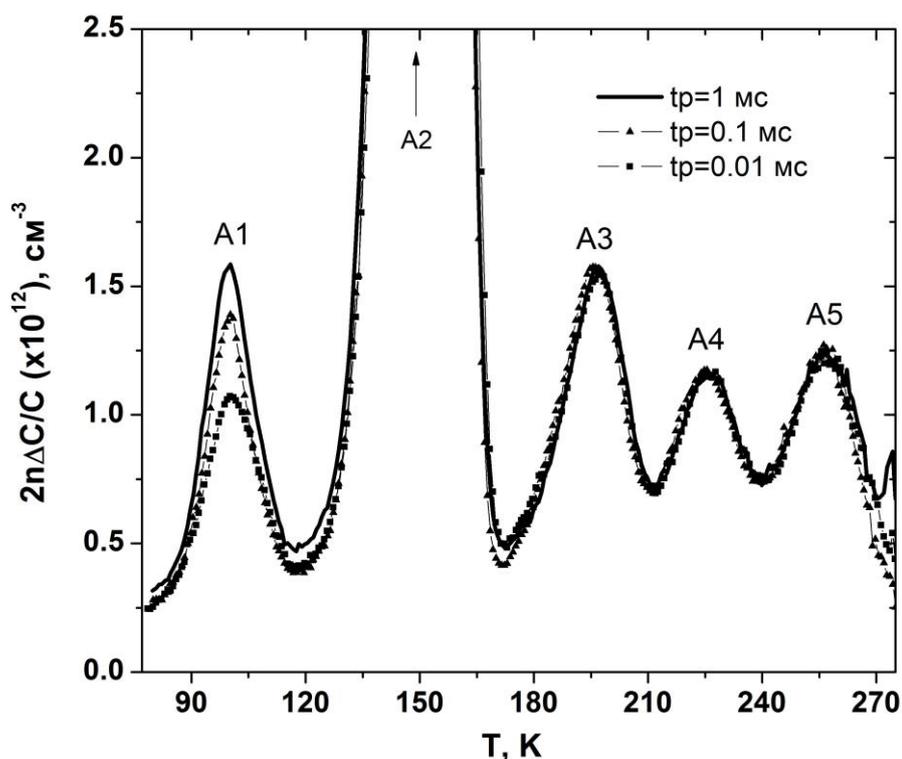


Рисунок 5.4.1. Спектры DLTS в зависимости от длительности заполняющего импульса, полученные после диффузии Au в образце «pFzSi2» ($N_D=1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($\tau_e=148\text{мс}$).

Хотя формально данный пик и может быть связан с атомами золота на дислокациях, на данный момент мы не можем точно утверждать этого. Во-первых, как уже отмечалось в §4.3 Главы 4, можно ожидать, что пик, соответствующий некой примеси на дислокациях должен быть значительно уширен из-за наличия сильного упругого поля дислокаций.

Во-вторых, в образцах с большой плотностью дислокаций $N_D=(2-3) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ сигнал DLTS от золота на дислокации должен быть порядка $N_{\text{AuD}}=N \cdot N_D=(2-6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Однако как видно из Рис.5.4.2 только пик A2, соответствующий атомам золота в узлах решетки кремния, имеет такую амплитуду.

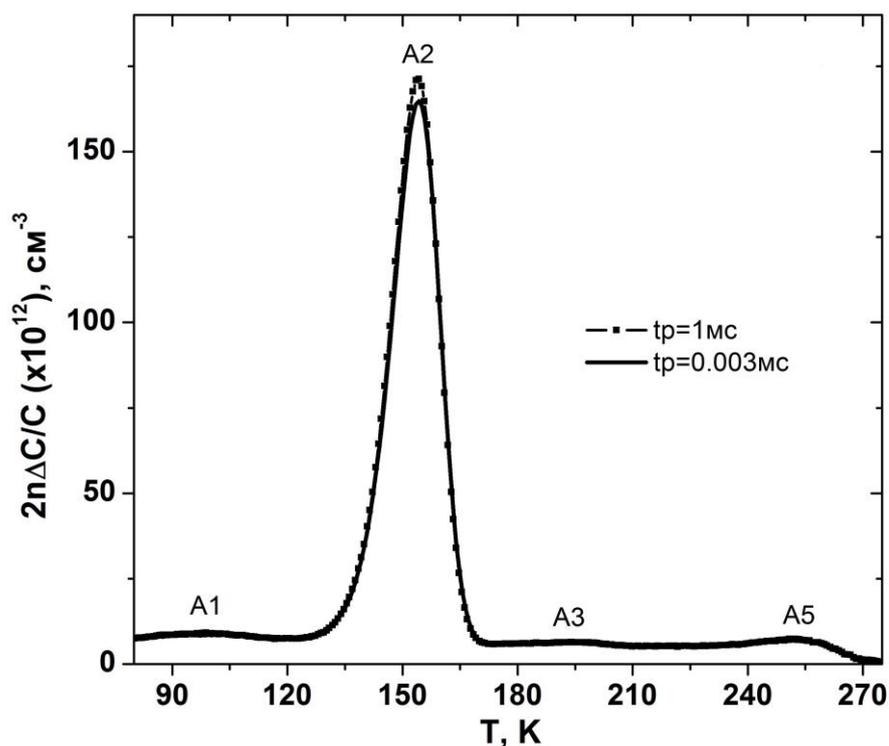


Рисунок 5.4.2. Спектры DLTS в зависимости от длительности заполняющего импульса, полученные после диффузии Au в образце «рК2А» ($N_D=3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $e_n=2.87\text{с}^{-1}$ ($t_e=148\text{мс}$).

С другой стороны, если атомы золота, захваченные на дислокации электрически активны, то мы можем ожидать после диффузии золота увеличения электрон-дырочной рекомбинации на дислокациях. Чего, однако, мы не наблюдали (см. Рис.5.2.9).

Таким образом, установлено, что после диффузии золота увеличиваются стартовые напряжения для движения дислокаций. Это подтверждает предположение о том, что ядра дислокаций содержат много атомов золота. Однако, по-видимому, атомы золота, захваченные на дислокации, электрически не активны.

5.5. Выводы по главе 5:

1. В образцах с малой плотностью дислокаций $10^4\text{-}10^6 \text{ см}^{-2}$, деформированных при температуре $T=600^\circ\text{C}$ после диффузии золота наблюдается увеличение концентрации атомов золота в узлах решетки кремния,

которое можно объяснить, лишь предположив, что при движении дислокаций в плоскостях их скольжения возникают некие вакансионные комплексы. Эти вакансионные комплексы термически стабильны до $T=830^{\circ}\text{C}$ и имеют небольшой коэффициент диффузии. До декорирования атомами золота (или другими переходными металлами) большая часть вакансионных комплексов V_{trail} электрически не активна.

2. В отличие от атомов золота, атомы никеля не взаимодействуют с вакансионными комплексами, образующимися в процессе движения дислокаций. Это позволяет предположить, что энергия связи этих комплексов больше 2.5эВ .

3. Обнаружено, что дислокации «захватывают» много атомов золота, в результате чего значительно увеличиваются стартовые напряжения для движения дислокаций, однако атомы золота на дислокациях электрически не активны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом DLTS исследована электрическая активность дислокаций в образцах монокристаллического кремния n-типа в зависимости от скорости дислокаций и времени выдержки образцов при температуре 600°C. Установлено, что когда дислокации неподвижны (или движутся со скоростью меньшей некой критической), концентрация дефектов с глубокими уровнями, ответственных за «С линию» в спектрах DLTS растет со временем. Обнаружено, что даже кратковременное движение дислокаций с большой скоростью (порядка 10мкм/мин) приводит к сильному падению концентрации этих дефектов. Это означает, что «С-дефекты» обусловлены атомами некой примеси, собранной дислокацией за счет диффузии атомов этой примеси к дислокации. Если скорость дислокаций слишком велика, атомы примеси не успевают двигаться вместе с дислокациями, что приводит к уменьшению концентрации «С-дефектов».

2. На основе исследования образцов кремния с относительно «чистыми» дислокациями методами DLTS и LBIC до и после диффузии атомов никеля показано, что «С-дефекты» обусловлены атомами никеля на дислокациях.

3. Обнаружено, что при большой концентрации дефектов, приходящихся на единицу длины дислокации, в некоторых случаях в спектрах DLTS наблюдается аномальный «отрицательный» сигнал DLTS. Одно из возможных объяснений его возникновения - туннелирование электронов между глубокими центрами вдоль дислокаций.

4. Проведены исследования дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций в кремнии при температуре 600°C в плоскостях скольжения дислокаций. Установлено, что большая часть этих дефектов электрически не активна.

5. Показано, что электрически неактивные дефекты, возникающие в процессе движения дислокаций в их плоскостях скольжения, взаимодействуют

с атомами золота, что приводит к возникновению в спектрах DLTS пика, характерного для атомов золота в узлах решетки кремния. Концентрация атомов золота в узлах решетки кремния в области, содержащей дислокации, в этом случае на 1.5-2 порядка больше концентрации золота, рассчитанной для равновесных концентраций собственных точечных дефектов при температуре диффузии $T=700^{\circ}\text{C}$.

6. Из анализа зависимостей концентрации атомов золота от глубины от поверхности с которой проводилась диффузия установлено, что дефекты, возникающие при движении дислокаций в кремнии, представляют собой некие вакансионные комплексы, коэффициент диффузии которых при 700°C мал ($D < 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Эти вакансионные комплексы ($V_{x_{\text{trail}}}$) термически стабильны и сохраняются после отжига при 830°C . Показано, что вакансионные дефекты, а впоследствии и атомы золота, провзаимодействовавшие с ними, распределены сильно неоднородно, в виде неких «облаков» в плоскостях скольжения дислокаций с локально высокой концентрацией. Это следует из наблюдаемого методом LBIC сильно неоднородного распределения атомов золота, отражающего распределение вакансионных комплексов, образующиеся при движении дислокаций. Это подтверждается и наблюдающимся возникновением Кулоновского изгиба зон вокруг «облаков» золота при захвате электронов на атомы золота, что проявляется в характерной зависимости амплитуды пика DLTS, соответствующего атомам золота в узлах решетки кремния от длительности заполняющих импульсов.

7. Предложена и апробирована новая методика определения не только концентрации присутствующих в образце неравновесных вакансионных дефектов, но и оценки энергии связи вакансий в них E_{V_x} , используя измерения методом DLTS профилей концентрации атомов нескольких различных переходных металлов в узлах решетки после проведения диффузии этих металлов с поверхности вглубь образцов. Метод основан на реакции типа $M_i + V_x \Rightarrow M_s + (x)$, где M_i – межузельный атом металла, M_s – атом металла в узле решетки, V_x – вакансионный комплекс. Эта реакция будет идти, если

$E_{Vx} < E_{Vac} + \Delta E_{Mi-s}$, где E_{Vac} – энергия вакансии, ΔE_{Mi-s} – разница в энергиях атома металла в узле решетки и в междоузлии, величина которой разная для разных металлов. Метод апробирован (используя, в качестве металла никель) для ростовых вакансионных дефектов и для вакансионных дефектов, возникающих при движении дислокаций.

8. Показано, что вакансионные дефекты, образующихся в процессе роста монокристаллов кремния, реагируют с междоузельными атомами никеля, что позволяет использовать диффузию никеля для определения концентрации этих дефектов. Используя стандартную методику определения концентрации этих дефектов, основанную на диффузии атомов золота, показано, что методика с использованием никеля не только «работает», но и имеет ряд преимуществ: высокая чувствительность, простота и низкий тепловой бюджет.

9. Установлено, что вакансионные комплексы, образующиеся при движении дислокаций, не реагируют с междоузельными атомами никеля Ni_i , что позволяет предположить, что энергия связи вакансий в этих комплексах больше 2.5эВ. Эта большая энергия связи согласуется с фактом их высокой термической стабильности.

10. Показано, что на роль DLTS сигнала от золота в ядрах дислокаций не может претендовать ни один из пиков, наблюдающихся в образцах p-Si с дислокациями после диффузии золота. Анализ данных DLTS и LBIC, полученных на одних и тех же образцах до и после диффузии золота приводит к выводу, что атомы золота, захваченные на дислокации электрически неактивны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Березкин, М. Укрощение солнца [Электронный ресурс] / М. Березкин // Наука и жизнь. – 2013. - №12. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru/archive/articles/23472/>.
- [2] Новости альтернативной энергетики [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://re-energynews.com/reenergynews/0424.htm>.
- [3] Kveder, V. Simulation of Al and phosphorus-diffusion gettering in Si / V. Kveder, W. Schröter, A. Sattler, M. Seibt // Materials Science & Engineering B. – 2000. - Vol. 71. – pp. 175-181.
- [4] Seibt, M. Gettering in Silicon Photovoltaics: Current State and Future Perspectives / M. Seibt, A. Sattler, C. Rudolf, O.Voss, V. Kveder, W. Schröter // Phys. Status Solidi A. – 2006. - Vol. 203. – pp. 696–713.
- [5] Bondarenko, I. E. On the real structure of monocrystalline silicon near dislocation slip planes / I. E. Bondarenko, V. G. Eremenko, B. Ya. Farber, V. I. Nikitenko, E. B. Yakimov // Phys. Status Solidi A. – 1981. - Vol. 68. – pp. 53-60.
- [6] Eremenko, V. Structure and recombination properties of extended defects in the dislocation slip plane in silicon / V. Eremenko, E. Yakimov, N. Abrosimov // Phys. Status Solidi C. – 2007. - Vol 4. – pp. 3100-3104.
- [7] Feklisova, O. V. Electrical properties of dislocation trails in n-Si / O. V. Feklisova, E. B. Yakimov // Phys. Status Solidi C. – 2007. - Vol. 4. – pp. 3105-3109.
- [8] Feklisova, O.V. Temperature dependence of electron beam induced current contrast of deformation-induced defects in silicon / O. V. Feklisova, E. B. Yakimov, N. Yarykin, B. Pichaud // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. - Vol. 16. – pp. 201-205.
- [9] Feklisova, O. V. Annealing effect on the electrical activity of extended defects in plastically deformed p-Si with low dislocation density / O. V. Feklisova, B. Pichaud, E. B. Yakimov // Phys. Status Solidi A. – 2005. - Vol. 202. – pp. 896-900.
- [10] Feklisova, O.V. Contribution of the disturbed dislocation slip planes to the electrical properties of plastically deformed silicon / O. V. Feklisova, E. B. Yakimov, N. Yarykin // Physica B. – 2003. - Vols. 340–342. – pp. 1005-1008.

- [11] Higgs, V. Influence of hydrogen on the electrical and optical activity of misfit dislocations in Si/SiGe epilayers / V. Higgs, M. Kittler // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. - Vol. 65. – pp. 2804-2806.
- [12] Золотухин, М. Н. Влияние водорода на дислокационные донорные и акцепторные состояния / М. Н. Золотухин, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян // *ЖЭТФ.* – 1982. – Т.82. – с. 2068-2075.
- [13] Sekiguchi, T. Hydrogen effect on the optical activity of dislocations in silicon introduced at room temperature / T. Sekiguchi, V. V. Kveder, K. Sumino // *J. Appl. Phys.* – 1994. - Vol. 76. – pp. 7882-7888.
- [14] Kittler, M. Recombination Activity of Misfit Dislocations in Silicon / M. Kittler, W. Seifert, V. Higgs // *Phys. Status Solidi A.* – 1993. - Vol. 137. – pp. 327-335.
- [15] Kveder, V. Electronic states associated with dislocations in p-type silicon studied by means of electric-dipole spin resonance and deep-level transient spectroscopy / V. Kveder, T. Sekiguchi, K. Sumino // *Phys. Rev. B.* – 1995. - Vol. 51. – pp. 16721-16727.
- [16] Kveder, V. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior / V. Kveder, M. Kittler, W. Schöter // *Phys. Rev. B.* – 2001. - Vol. 63. – p. 115208.
- [17] Schöter, W. Interaction of point defects with dislocations in silicon and germanium: electrical and optical effects / W. Schöter, H. Cerva // *Sol. Stat. Phenom.* – 2002. - Vols. 85-86. – pp. 67-144.
- [18] Kveder, V. Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence / V. Kveder, M. Badylevich, W. Schröter, M. Seibt, E. Steinman, A. Izotov // *Phys. Status Solidi A.* – 2005. - Vol. 202. – pp. 901–910.
- [19] Kimerling, L. C. Defect states associated with dislocations in silicon / L. C. Kimerling, J. R. Patel // *Appl. Phys. Lett.* – 1979. - Vol. 34. – p. 73-75.
- [20] Omling, P. Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon / P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michel // *Phys. Rev. B.* – 1985. - Vol. 32. – pp. 6571-6581.

- [21] Cavalcoli, D Defect states in plastically deformed n-type silicon / D. Cavalcoli, A. Cavallini, E. Gombia // *Phys. Rev. B.* – 1997. - Vol. 56. – p. 10208-10214.
- [22] Новиков, И.И. Дефекты кристаллического строения металлов: учебное пособие / И.И. Новиков. – М. : Изд-во Металлургия, 1983. – 232 с.
- [23] Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. - М. : Атомиздат, 1972. - 600 с.
- [24] Marklund, S. Electron states associated with partial dislocations in silicon / S. Marklund // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1979. - Vol. 92. – pp. 83-89.
- [25] Marklund, S. On the core structure of the glide-set 90° and 30° partial dislocations in silicon / S. Marklund // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1980. - Vol. 100. – pp. 77-85.
- [26] Kveder, V. V. The effect of annealing and hydrogenation on the dislocation conduction in silicon / V. V. Kveder, Y. A. Ossipian, I. R. Sagdeev, A. I. Shalynin, M. N. Zolotukhin // *Phys. Status Solidi A.* – 1985. - Vol. 87. – pp. 657-665.
- [27] Kittler, M. Influence of copper contamination on recombination activity of misfit dislocations in SiGe/Si epilayers: Temperature dependence of activity as a marker characterizing the contamination level / M. Kittler, C. UlhaqBouillet, and V. Higgs // *J. of Appl. Phys.*.. – 1995. - Vol. 78. – p. 4573-4583.
- [28] Kittler, M. Influence of contamination on the electrical activity of crystal defects in silicon / M. Kittler, W. Seifert, K. Knobloch // *Microelectronic Engineering.* – 2003. - Vol. 66. – pp. 281-288.
- [29] Lemke, H. Eigenschaften der Energieniveaus von Versetzungen in Silizium / H. Lemke // *Phys. Status Solidi A.* – 1981. - Vol. 65. – pp. 389-401.
- [30] Kveder, V. On the energy spectrum of dislocations in silicon / V. Kveder, Yu. Osipyanyan, W. Schröter, G. Zoth // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1982. - Vol. 72. – pp. 701-713.
- [31] Weber, E. R. Deep level defects in plastically deformed silicon / E. R. Weber, H. Alexander // *J. de Physique.* –1983. - Vol. 44. – pp. C4-319 - C4-328.
- [32] Ono, H. Defect states in p-type silicon crystals induced by plastic deformation / H. Ono, K. Sumino // *J. Appl. Phys.*.. – 1985. - Vol. 57. – pp. 287-292.

- [33] Kisielowski, C. Inhomogeneities in plastically deformed silicon single crystals. II. Deep-level transient spectroscopy investigations of p- and n-doped silicon / C. Kisielowski, E.R. Weber // *Phys. Rev. B.* – 1991. - Vol. 44. – pp. 1600-1612.
- [34] Simon, J. J. Electrical properties of dislocations in plastically deformed float zone silicon / J. J. Simon, E. Yakimov, M. Pasquinelli // *J. de Phys. III.* – 1995. - Vol. 5. – pp. 1327-1336.
- [35] Feklisova, O.V. Impurity effect on the dislocation DLTS spectrum in silicon / O.V. Feklisova, G. Mariani-Regula, B. Pichaud, E.B. Yakimov // *Sol. Stat. Phenom.* – 1999. - Vols. 67-68. – pp. 27-32.
- [36] Seibt, M. Structural and electrical properties of metal impurities at dislocations in silicon / M. Seibt, V. Kveder, W. Schröter, O. Voss // *Phys. Status Solidi A.* – 2005. - Vol. 202. - Is. 5. – pp. 911-920.
- [37] Stolwijk, N. A. Diffusion of Gold in Dislocation-Free or Highly Dislocated Silicon Measured by the Spreading-Resistance Technique / N. A. Stolwijk, J. Holzel, W. Frank, E. R. Weber, H. Mehrer // *Appl. Phys. A.* – 1986. - Vol. 39. – pp. 37-48.
- [38] Rodriguez, A. Impact of high B concentrations and high dislocation densities on Au diffusion in Si / A. Rodriguez, H. Bracht, I. Yonenaga // *J. Appl. Phys.*.. – 2004. - Vol. 95. – pp. 7841-7849.
- [39] Gösele, U. Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold in Silicon / U. Gösele, W. Frank, A. Seeger // *Appl. Phys.*.. – 1980. - Vol. 23. – pp. 361-368.
- [40] Lerch, W. Diffusion of gold in silicon during rapid thermal annealing: Effectiveness of the surface as a sink for self-interstitials / W. Lerch, N. A. Stolwijk // *J. Appl. Phys.*.. – 1998. - Vol. 83. – pp. 1312-1320.
- [41] Yakimov, E. Temperature dependence of dislocation efficiency as sinks for self-interstitials in silicon as measured by gold diffusion / E. Yakimov, G. Mariani and B. Pichaud // *J. Appl. Phys.*.. – 1995. - Vol. 78. – pp. 1495-1499.
- [42] Morooka, M. Limiting process for gold in-diffusion in silicon with and without extended defects / M. Morooka // *Jpn. J. Appl. Phys.*.. – 1996. – Vol.35. – pp. 2537-2543.

- [43] Voss, O. Wechselwirkungen von Gold and Versetzungen in Silizium : Dissertation des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten / Voss Oliver. - Göttingen, 2009. – 129 p.
- [44] Kitagawa, H. Diffusion and electrical properties of 3d transition-metal impurities in silicon / H. Kitagawa // Sol. Stat. Phenom.. – 2000. - Vol. 71. – pp. 51-72.
- [45] Weber, E. Transition Metals in Silicon / E. Weber // Appl. Phys. A. – 1983. - Vol. 30. – pp. 1-22.
- [46] Tanaka, S. Distribution of Substitutional Nickel Atoms in Dislocation-Free Silicon Studied by Deep Level Transient Spectroscopy and Theoretical Analyses Based on the Dissociative Mechanism of Diffusion / S. Tanaka, T. Ikari, H. Kitagawa // Jpn. J. Appl. Phys.. – 2002. - Vol. 41. – pp. 6305-6309.
- [47] Tanaka, S. Distribution of Substitutional Nickel Atoms in Dislocated Silicon Crystal / S. Tanaka, T. Ikari, H. Kitagawa // Jpn. J. of Appl. Phys.. – 2004. – Vol.43. – pp. 7458-7459.
- [48] Backlund, D. J. Ti, Fe, and Ni in Si and their interactions with the vacancy and the A center: A theoretical study / D. J. Backlund, S. K. Estreicher // Phys. Rev. B. – 2010. - Vol. 81. – pp. 235213.
- [49] Riedel, F. Electrical and structural properties of nanoscale NiSi₂ precipitates in silicon / F. Riedel, W. Schöter // Phys. Rev. B. – 2000. - Vol. 62. – pp. 7150-7156.
- [50] Seibt, M. Characterization of hazefforming precipitates in silicon / M. Seibt, K. Graff // J. Appl. Phys.. – 1988. - Vol. 63. – pp. 4444-4450.
- [51] Brotherton, S. D. The electron capture cross section and energy level of the gold acceptor center in silicon / S. D. Brotherton, J. Bicknell // J. Appl. Phys.. – 1978. - Vol. 49. – pp. 667-671.
- [52] Sveinbjörnsson, E. Reaction kinetics of hydrogen-gold complexes in silicon / E. Sveinbjörnsson, O. Engström // Phys. Rev. B. – 1995. - Vol. 52. – pp. 4884-4895.
- [53] Sveinbjörnsson, E. Hydrogen passivation of gold in p-type silicon involving hydrogen-gold-related deep levels / E. Sveinbjörnsson, G. Andersson, O. Engström // Phys. Rev. B. – 1994. - Vol. 49. – pp. 7801-7804.

- [54] Istratov, A. A. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon / A. A. Istratov, E. R. Weber // *Appl. Phys. A.* – 1998. - Vol. 66. – pp. 123-136.
- [55] Seibt, M. Electronic states at dislocations and metal silicide precipitates in crystalline silicon and their role in solar cell materials / M. Seibt, R. Khalil, V. Kveder, W. Schröter // *Appl. Phys. A.* – 2009. - Vol. 96. – pp. 235-254.
- [56] Schröter, W. Bandlike and localized states at extended defects in silicon / W. Schröter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, M. Seibt // *Phys. Rev. B.* – 1995. - Vol. 52. – pp. 13726-13729.
- [57] Zimmermann, H. Gold and Platinum Diffusion: The Key to the Understanding of Intrinsic Point Defect Behavior in Silicon / H. Zimmermann, H. Ryssel // *Appl. Phys. A.* – 1992. - Vol. 55. – pp. 121-134.
- [58] Zimmermann, H. Vacancy distributions in silicon and methods for their accurate determination / H. Zimmermann // *Defect and Diffusion Forum.* – 1998. - Vols. 153-155. – pp. 111-136.
- [59] Feklisova, O.V. Gold diffusion as a tool for defect characterization in silicon / O.V. Feklisova, E.B. Yakimov // *Solid State Phenomena.* – 2004. - Vols. 95-96. – pp. 495-500.
- [60] Yakimov, E. Study of Au Diffusion in Nitrogen-Doped FZ Si / E. Yakimov // *Solid State Phenomena.* – 2005. - Vols. 108-109. – pp. 241-244.
- [61] Frank, F. C. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium / F. C. Frank, D. Turnbull // *Phys. Rev.* – 1956. - Vol. 104. – pp. 617-618.
- [62] Jacob, M. Determination of vacancy concentrations in the bulk of silicon wafers by platinum diffusion experiments / M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, R. Falster // *J. Appl. Phys.* – 1997. - Vol. 82. – pp. 182-191.
- [63] Larsen, T. L. Numerical simulation of point defect transport in floating-zone silicon single crystal growth / T. L. Larsen, L. Jensen, A. Ludge, H. Riemann, H. Lemke // *J. of Crystal Growth.* – 2001. - Vol. 230. – pp. 300-304.
- [64] Ерофеев, В. Н. Исследование особенностей рентгено-дифракционного контраста и дислокационных полупетель в кремнии / В. Н. Ерофеев, В. И.

Никитенко, В. И. Половинкина, Э. В. Суворов // Кристаллография. – 1971. – Т. 16. – с. 190-196.

[65] Schröter, W. Phosphorus Diffusion Gettering of Metallic Impurities in Silicon: Mechanisms beyond Segregation / W. Schröter, A. Döller, A. Zozime, V. Kveder, M. Seibt, E. Spiecker // Solid State Phenomena. – 2004. - Vols. 95-96. – pp. 527-538.

[66] Falkenberg, M. A. Comparison of Efficiency and Kinetics of Phosphorus-Diffusion and Aluminum Gettering of Metal Impurities in Silicon: a Simulation study / M. A. Falkenberg, D. Abdelbarey, V. Kveder, M. Seibt // Solid State Phenomena. – 2010. - Vols. 156-158. – pp. 229-234.

[67] Martinuzzi, S. External gettering by aluminium-silicon alloying observed from carrier recombination at dislocations in float zone silicon wafers / S. Martinuzzi, I. Perichaud, J. J. Simon // Appl. Phys. Lett.. – 1997. - Vol. 70. – pp. 2744-2746.

[68] Lang, D. V. Deep-level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // J. Appl. Phys.. – 1974. - Vol. 45. – pp. 3023-3032.

[69] Берман, Л. С. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках / Л. С. Берман, А. А. Лебедев. – Ленинград: Изд-во Наука, 1981. – 176 с.

[70] Bemski, G. Recombination Properties of Gold in Silicon / G. Bemski // Phys. Rev. – 1958. - Vol. 111. – pp. 1515-1518.

[71] Watanabe, K. Recombination lifetime in a gold-doped p-type silicon crystal / K. Watanabe, C. Munakata // Semicond. Sci. Technol. – 1993. - Vol. 8. – pp. 230-235.

[72] Donolato, C. Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells / C. Donolato // J. Appl. Phys. – 1983. - Vol. 54. – pp. 1314-1322.

[73] Pichaud, B. Dislocation–gold interaction in silicon the role of dislocations as sinks for self-interstitials / B. Pichaud, G. Marian, W. J. Taylor, W.-S. Yang // Phys. Status Solidi A. – 1993. – Vol.138. – pp. 465-471.

[74] Badr, E. Modeling platinum diffusion in silicon / E. Badr, P. Pichler, G. Schmidt // J. of Appl. Phys.. – 2014. Vol.116. – pp. 133508.

- [75] de Kock, A. J. R. The introduction of dislocation during the growth of floating-zone silicon crystals as a result of point defect condensation / A. J. R. de Kock, P. J. Roksnoer, P. G. T. Boonen // *J. of Crystal Growth*. – 1975. - Vol. 30. – pp. 279-294.
- [76] Roksnoer, P. J. Etch structure on microdefects in floating-zone silicon wafers as affected by dopants and surface treatment / P. J. Roksnoer, M. M. B. Van Den Boom // *J. of Appl. Phys.* – 1980. - Vol. 51. – pp. 2274-2276.
- [77] Talanin, V. I. Physics of the formation of microdefects in dislocation-free monocrystals of float-zone silicon / V. I. Talanin, I. E. Talanin, D. I. Levinson // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. - Vol. 17. – pp. 104-113.
- [78] Voronkov, V. V. The Mechanism of Swirl defects formation in Silicon / V.V. Voronkov // *J. of Crystal Growth*. – 1982. - Vol. 59. – p. 625-643.
- [79] Falster, R. Intrinsic Point Defects and Their Control in Silicon Crystal Growth and Wafer Processing / R. Falster, V.V. Voronkov // *MRS BULLETIN*. - JUNE 2000.
- [80] Lemke, H. Analytical Approximations for the Distributions of Intrinsic Point Defects in Grown Silicon Crystals / H. Lemke, W. Sudkamp // *Phys. Status Solidi A*. – 1999. - Vol. 176. – pp. 843-865.
- [81] McHugo, S. A. Impurity decoration of defects in float zone and polycrystalline silicon via chemomechanical polishing / S. A. McHugo, W. D. Sawyer // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. - Vol. 62. – pp. 2519-2521.
- [82] Lemke, H. Dotierungseigenschaften von Nickel in Silizium / H. Lemke // *Phys. Status Solidi A*. – 1987. - Vol. 99. – pp. 205-213.
- [83] Kitagawa, H. Amphoteric Property of Electrically Active Nickel in Silicon / H. Kitagawa, H. Nakashima // *Jpn. J. of Appl. Phys.* – 1989. Vol. 28. – pp. 305.
- [84] Shiraishi, M. DLTS analysis of nickel–hydrogen complex defects in silicon / M. Shiraishi, J.-U. Sachse, H. Lemke, J. Weber // *Materials Science and Engineering B*. – 1999. - Vol. 58. – pp. 130-133.
- [85] Backlund, D. J. Structural, electrical, and vibrational properties of Ti-H and Ni-H complexes in Si / D. J. Backlund, S. K. Estreicher // *Phys. Rev. B*. – 2010. - Vol. 82. – pp. 155208.

- [86] Kamiyama, E. Formation Energy of Intrinsic Point Defects in Si and Ge and Implications for Ge Crystal Growth / E. Kamiyama, K. Sueoka, J. Vanhellefont // *J. of Solid State Science and Technology*. – 2013. – Vol.2. – pp.104-109.
- [87] Schröter, W. Electrical Effects of Point Defect Clouds at Dislocations in Silicon, Studied by Deep Level Transient Spectroscopy / W. Schröter, V. Kveder, H. Hedemann // *Solid State Phenomena*. – 2002. – Vols.82–84. – pp. 213-218.
- [88] Maroudas, D. Analysis of the effects of oxygen migration on dislocation motion in silicon / D. Maroudas, R. A. Brown // *J. of Appl. Phys.*. – 1991. – Vol. 69. – pp. 3865-3877.
- [89] Fujita, N. A Theoretical Study of Copper Contaminated Dislocations in Silicon / N. Fujita, R. Jones, S. Oberg, P. Briddon, A. Blumenau // *Solid State Phenomena*. – 2008. – Vols.131-133. – pp. 259-264.
- [90] Sarau, G. Correlating internal stresses, electrical activity and defect structure on the micrometer scale in EFG silicon ribbons / G. Sarau, S. Christiansen, M. Holla, W. Seifert // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. -2011. – Vol. 95. – pp. 2264-2271.
- [91] Rubaldo, L. Gold-hydrogen complexes in silicon / L. Rubaldo, P. Deixler, I. D. Hawkins, J. Terry, D. K. Maude, J.-C. Portal, J. H. Evans-Freeman, L. Dobaczewski, A. R. Peaker // *Mat. Sci. & Eng. B*. – 1999. - Vol.58. – pp. 126-129.
- [92] Brotherton, S. D. Electrical observation of the AuFe complex in silicon / S. D. Brotherton, P. Bradley, A. Gill, E. R. Weber // *J. Appl. Phys.*. – 1984. – Vol. 55. – pp. 952-956.
- [93] Lang, D. Complex nature of gold-related deep levels in silicon/ D. V. Lang, H. G. Grimmeiss, E. Meijer, M. Jaros // *Phys. Rev. B*. – 1980. – Vol.22. – pp.3917-3934.
- [94] Wu, R. Capture cross sections of the gold donor and acceptor states in n-type Czochralski silicon / R. Wu, A. Peaker // *Solid State Electron*. – 1982. –Vol.28. - pp. 643-649.
- [95] Seibt, M. Gettering in silicon photovoltaics: current state and future perspectives / M. Seibt, A. Sattler, C. Rudolf, O. Voss, V. Kveder, W. Schröter // *Phys. Status Solidi A*. – 2006. – Vol.203. – pp.696–713.

- [96] Roberson, M. A. Vacancy and vacancy-hydrogen complexes in silicon / M. A. Roberson, S. K. Estreicher // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol.49. –pp. 17040-17049.
- [97] Svensson, B. G. Kinetic study of the 830- and 889-cm⁻¹ infrared bands during annealing of irradiated silicon / B. G. Svensson, J. L. Lindström // *Phys. Rev.B.* – 1986. – Vol.34. – pp. 8709-8717.
- [98] Casali, R. A. Interaction of vacancies with interstitial oxygen in silicon / R. A. Casali, H. Rücker, M. Methfessel // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. - Vol.78. –pp. 913-915.
- [99] Londos, C. A. Defect states in electron-bombarded n-type silicon / *Phys. Status Solidi A.* – 1989. – Vol.113. – pp.503-510.
- [100] Mikelsen, M. Kinetics of divacancy annealing and divacancy-oxygen formation in oxygen-enriched high-purity silicon / M. Mikelsen, E. V. Monakhov, G. Alfieri, B. S. Avset, B. G. Svensson // *Phys. Rev. B.* – 2005. - Vol.72. – pp. 195207.
- [101] Evwaraye, A. O. Electron-irradiation-induced divacancy in lightly doped silicon / A. O. Evwaraye, E. Sun // *J. of Appl. Phys.*.. – 1976. – Vol.47. – pp.3776-3780.
- [102] Svensson, B. G. Divacancy acceptor levels in ion-irradiated silicon / B. G. Svensson, B. Mohadjeri, A. Hallen, J. H. Svensson, J. W. Corbett // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43. – pp. 2292-2298.
- [103] Mikelsen, M. Annealing of the divacancy-oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon / M. Mikelsen, J. H. Bleka, J. S. Christensen, E. V. Monakhov, B. G. Svensson, J. Härkönen, B. S. Avset // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – pp.155202.
- [104] Мурин, Л. И. Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансии–два атома кислорода в кремнии / Л. И. Мурин В. П. Маркевич, И. Ф. Медведева, L. Dobaczewski // *Физика и техника полупроводников.* – 2006. – Т.40. - В.11. – стр.1316-1320.
- [105] Levêque, P. Identification of hydrogen related defects in proton implanted float-zone silicon / P. Levêque, A Hallen, B. G. Svensson, J. Wong-Leung, C. Jagadish, V. Privitera // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*.. – 2003. – Vol.23. – pp. 5–9.

[106] Auret, F. D. Deep levels introduced during electron-beam deposition of metals on n-type silicon / F. D. Auret, P. M. Mooney // J. of Appl. Phys.. – 1984. – Vol.55. – pp. 988-993.

[107] Hastings, J. L. Vacancy aggregates in silicon / J. L. Hastings, S. K. Estreicher, P. A. Fedders // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56. – pp.10215-10220.

Благодарности

В заключение хочу выразить благодарность всем людям, оказывавшим мне поддержку и помощь в ходе выполнения этой работы.

Отдельную благодарность выражаю моему научному руководителю Виталию Владимировичу Кведеру за интересную тему работы, многочисленные советы и помощь в процессе ее выполнения.

За предоставленные кристаллы кремния выражаю признательность Николаю Валентиновичу Абросимову.