

На правах рукописи

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт физики твердого тела

ШТЕЙНМАН ЭДУАРД АЛЕКСАНДРОВИЧ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСЛОКАЦИЙ В
ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Специальность 01.04.07 - физика
конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

г. Черноголовка 2002 г.

Содержание		стр.
Введение		5
Глава 1. Обзор		10
1.1	Системы скольжения, структура и морфология дислокаций в ковалентных полупроводниках.	17
1.2	Дислокационные состояния в запрещенной зоне.	22
1.3	ЭПР центры на дислокациях в кремнии.	29
1.4	Дислокационная люминесценция в кремнии и германии.	32
1.5	Влияние примесей	37
1.6	Ориентационное вырождение центров ДФЛ	40
1.7	Модели	43
1.8	Рекомбинационные свойства дислокаций	46
1.9	Заключение	49
Глава 2.	Постановка экспериментов, структурные особенности дислокаций	52
Глава 3.	Пьезоспектроскопические и поляризационные исследования дислокаций	63

Глава 4. Влияние примесей и образование
кислородных комплексов вблизи дислокаций 80

Глава 5. Одномерные свойства дислокаций 100

5.1	Линии люминесценции, связанные с прямолинейными сегментами дислокаций и модель рекомбинации.	100
5.2	Особенности электрон-фононного взаимодействия при рекомбинации из одномерных зон.	114
5.3	ЭДСР на прямолинейных сегментах	116

Глава 6. Дефекты дислокационной структуры,
связанные с нарушением регулярности
дислокационных линий. 131

6.1	Природа центров Д2 и Д1 и эффективность дислокационной люминесценции.	132
6.2	О возможности использования дислокационных состояний для изготовления излучающих диодов на основе кремния.	146

Глава 7. Структурные дефекты в
моноокристаллах фуллеритов С60 и их
связь с дислокациями. 159

7 . 1	Структурные особенности фуллерита С60 и роль фазовых переходов в генерации дефектов.	159
7 . 2	Оптические исследования структурных фазовых переходов.	170
7 . 3	Пластическая деформация. Проявление деформационных дефектов в оптических спектрах.	187
7 . 4	Заключение	195
Выводы		198
Список литературы		206

Введение.

Работа посвящена исследованию свойств дислокаций, связанных с излучательной рекомбинацией через дислокационные состояния. В качестве основного исследуемого материала был выбран кремний – ковалентный полупроводник с максимально изученными собственными свойствами и доступный в виде совершенных монокристаллов с известным содержанием примеси. Ряд свойств дислокаций, связанный с прямолинейными дислокационными сегментами исследовался параллельно на германии и кремнии. Некоторые интересные особенности дислокаций, связанные с упругими полями напряжений вокруг дислокаций были исследованы на монокристаллах фуллерита C_{60} , занимающего промежуточное положение между полупроводниковыми и молекулярными кристаллами.

Основная задача – определение природы центров, ответственных за дислокационную люминесценцию.

В прикладном аспекте исследовалась эффективность дислокационной люминесценции с точки зрения ее использования для создания светоизлучающих диодов на основе кремния.

Актуальность работы. Полупроводниковый кремний продолжает оставаться основным материалом в электронной промышленности. Несмотря на то, что технология получения чистого совершенного материала достигла огромных успехов: на сегодняшний день монокристаллы кремния являются самыми чистыми искусственно получаемыми материалами, а степень их кристаллического совершенства близка к идеальной, необходимость исследования дефектов в

полупроводниковом кремнии остается по-прежнему актуальной.

- Большинство существующих технологий изготовления приборов приводят к генерации дефектов. В частности, это относится к дислокациям, которые генерируются при релаксации упругих полей вокруг преципитатов, возникающих в процессе таких технологических процессов как легирование, гетерированиe и термообработки.
- Дислокации представляются весьма интересным объектом исследования в силу своих специфических свойств. Так, в отличие от большинства полупроводников, в которых дислокации гасят рекомбинационное излучение, оказывая тем самым нежелательное воздействие на их оптические свойства, в элементарных полупроводниках германии и кремнии реализуется противоположная ситуация. Собственное излучение в них также гасится при введении дислокаций, но одновременно возникают новые линии дислокационной фотолюминесценции (ДФЛ), которые отличаются большой интенсивностью и температурной стойкостью.
- Дислокации являются «природным» нанообъектом с уникальными свойствами и поэтому представляют интерес для бурно развивающейся сейчас физики наноструктур
- Изучение люминесцентных свойств дислокаций в полупроводниках, установление связи между энергией и интенсивностью линий ДФЛ и конкретной морфологией и структурой дислокаций привело к появлению удобного неразрушающего метода экспресс диагностики образцов, прошедших ту или иную технологическую обработку.

К началу выполнения этой работы была известна ДФЛ в германии и были получены первые сообщения о ДФЛ в кремнии. Эксперименты по этой тематике были сосредоточены в единичных лабораториях Германии, Японии и Соединенных штатов. Не была известна природа излучающих центров, не изучено взаимное влияние дислокаций и точечных дефектов.

Целью работы были изучение связи линий ДФЛ с конкретной структурой дислокаций в германии и кремнии, исследования влияния условий деформации и термической обработки на модификацию дислокационных центров, изучение особенностей дислокационных состояний, связанных с одномерной природой дислокаций.

Научная новизна работы. Впервые определена природа некоторых линий ДФЛ. Обнаружена температурная стойкость длинноволновых дислокационных центров излучательной рекомбинации, развита модель излучательной рекомбинации на дислокациях и найдены условия повышения ее эффективности. Логическим продолжением этих исследований явилось изготовление светоизлучающих диодов на основе деформированного кремния и первое получение электролюминесценция при комнатной температуре.

Обнаружено, что дислокации активно образуют комплексы с кислородом, что приводит к сильному изменению спектра в области линии D1 в кремнии. Показано, что в результате сориентации дислокациями межузельного кислорода и образования повышенной концентрации кислорода вокруг дислокаций даже в кремнии, выращенном методом бестигельной зонной плавки (низкое содержание

кислорода) возможно образование термодоноров в окрестности дислокаций. Это явление приводит к возникновению новых излучающих центров на основе дислокационных состояний и уровней термодоноров. Экспериментально обнаружено явление зависимости электрон-фононного взаимодействия от протяженности волновой функции глубоких дислокационных состояний, связанное с одномерной природой дислокации. Это явление представляет не только теоретический интерес. С практической точки зрения оно открывает принципиальную возможность повышения квантового выхода дислокационного излучения за счет ограничения многофононной диссипации энергии.

Практическая значимость работы определяется созданием методики неразрушающего контроля и диагностики кристаллов кремния, позволяющего быстро определить особенности структуры и ориентировочную плотность дислокаций, возникших в результате обработки образцов или релаксации напряжений в квантовых структурах, например, в гетероструктурах типа SiGe/Si.

Проведена большая работа на пути практического применения дислокационного излучения. На основе выполненных фундаментальных исследований предложено на уровне изобретения устройство для повышения интенсивности дислокационного излучения (Авторское свидетельство №1307912 «Способ обработки полупроводниковых кристаллов со структурой алмаза для полупроводниковых излучателей дислокационного излучения» 1985г.).

Впервые создан светоизлучающий диод на основе кремния с дислокациями, работающий до комнатной температуры

(Phys. Rev. B 51 №16 10520-10526 (1995)). Это позволяет надеяться на создание оптоэлектронных приборов на основе кремния.

1. Обзор.

Задача исследования дислокационных состояний в полупроводниках насчитывает уже без малого пол века. Первая волна исследований связывалась, главным образом, с возможностью обнаружения новых явлений, обусловленных трансляционной симметрией вдоль дислокаций и возможностью транспорта носителей вдоль дислокационных линий. На рисунке 1-1а показана атомная модель 60° дислокации.

Начиная с работы Шокли [1], где была предложена модель о разорванных связях в ядре нерасщепленной 60° дислокации и статистике заполнения дислокационных акцепторов, разработанной Ридом в полуклассическом приближении [2, 3] число работ росло экспоненциально.

К середине семидесятых годов число работ, посвященных дислокациям было огромно. Был открыт целый ряд новых явлений. В частности, было показано, что в элементарных полупроводниках большинство 60° дислокаций расщеплены (Рис. 1-1б, т.е. в ядре дислокации должно быть больше оборванных связей, чем это следовало из простой модели. В то же время, явственно обозначилась

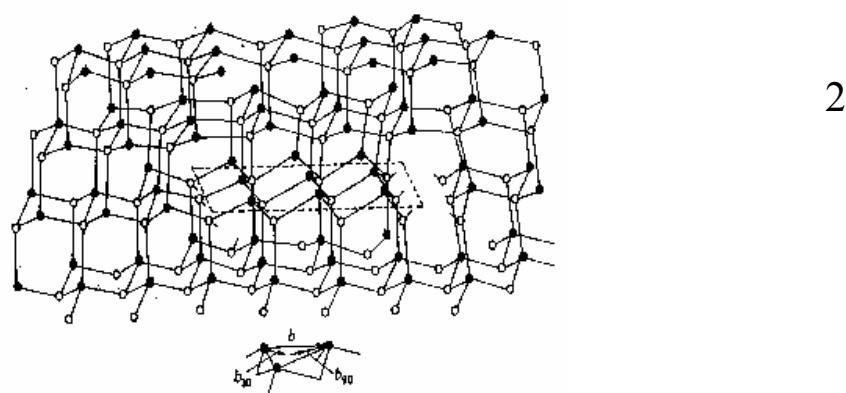
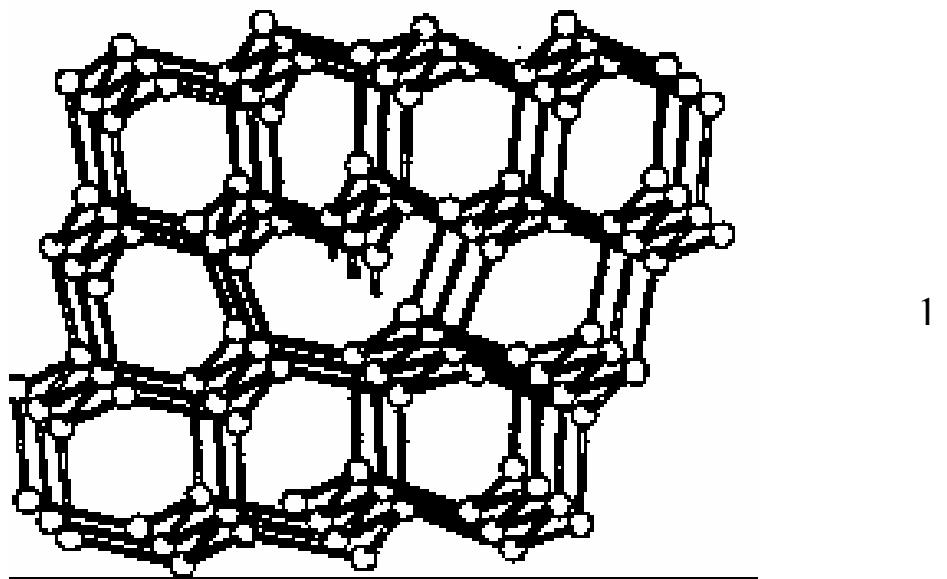


Рисунок 1-1. 1- Полная 60° дислокация . 2- Диссоциированная 60° glide-set дислокация. Лента дефекта упаковки соединяет две частичные дислокации Шокли - слева 30° - частичная, справа - 90° - частичная. По данным ТЕМ, реальная равновесная ширина дефекта упаковки **d** в Si порядка 15 - 17 постоянных решетки.

тенденция противоречивости экспериментальных данных, полученных в разных лабораториях. Это, естественно, наводило на мысль, что многие свойства дислокаций не столько связаны с самими дислокациями, сколько с некоторыми особенностями структуры дислокаций и их взаимодействием с примесями. Действительно, к настоящему времени большинство исследователей [4-9] уверены, что дислокации в ковалентных полупроводниках реконструированы, т.е. практически все оборванные связи замыкаются попарно (Рис.1-2). Это означает, что в запрещенной зоне не должно быть глубоких уровней, по крайней мере их

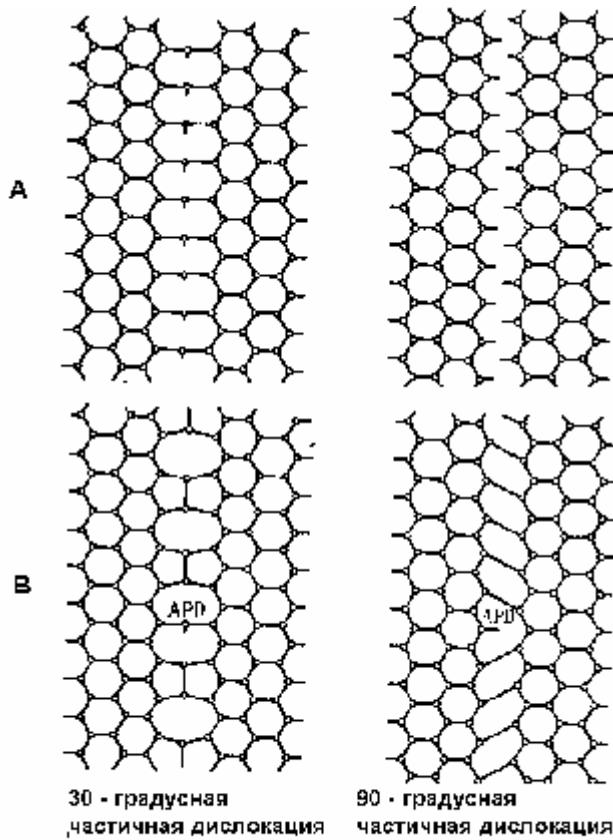


Рисунок 1-2. Вид атомной плоскости [111] содержащей ядра 30° и 90° частичных дислокаций Шокли [10]. **А)** - нереконструированные ядра, **В)** - реконструированные. **APD** - дефект реконструкции - топологический солитон, содержащий оборванную связь. Солитон имеет спин 1/2 и нулевой электрический заряд.

концентрация должна быть существенно меньше, чем число мест в ядре дислокаций. Следовательно, естественно предположить, что экспериментально наблюдаемые глубокие состояния связаны либо с какими-то сложными конфигурациями в структуре собственно дислокаций, либо это некие комплексы примесных атомов с дислокацией. Таким образом, предмет исследования оказался значительно сложнее, чем это казалось из простых геометрических соображений. Актуальность изучения дислокаций при этом возросла, т.к. было установлено, что дислокации играют значительную роль в формировании свойств полупроводников.

Вторая волна интенсивного исследования дислокаций была связана с развитием полупроводниковой электроники. Учитывая, что 99% электроники связано с кремниевыми технологиями, основное внимание было уделено кремнию. К этому времени накопилась информация о вредном влиянии дислокаций. В частности, было обнаружено, что дислокации, как одномерные дефекты, обладают проводимостью. Это приводило к элементарному закорачиванию схем. Поэтому дислокации стали изучаться по принципу, чтобы с врагом успешно бороться его надо знать. Одновременно успешно развивались ростовые технологии, что позволило получать практически бездислокационные

кристаллы. Это, кстати, послужило основой для утверждения, что дислокационная наука исчерпала себя: нет необходимости изучать дефекты, которые можно просто устраниить. Однако, этот период продолжался недолго, развитие технологий вновь поставило вопрос о дислокациях. С одной стороны уменьшение размеров приборов и уплотнение схем увеличивает влияние отдельных дислокаций. С другой стороны шла постоянная работа по увеличению диаметра слитка, чтобы за один технологический процесс получать большее количество приборов, что усложнило технологию получения бездислокационных слитков. Кроме того многие технологические процессы, как например легирование или метод диффузионной очистки материалов приводят к генерации большого количества вакансий и междоузлий, которые, в свою очередь, могут конденсироваться в дефекты ограниченные дислокациями. Развитие наноструктурных технологий на основе кремния германия также возвращают нас к дислокациям, так как за счет напряжения несоответствия кристаллических решеток в этих структурах практически всегда генерируются дислокации.

Но не только вредными влияниями известны дислокации. Хорошо известно, что дислокации являются стоком для собственных дефектов и

примесей, поэтому они применяются для гетерирования.

Наконец, в последнее время обсуждается еще один, на первый взгляд неожиданный, аспект полезного применения дислокаций: это задачи оптоэлектроники и, прежде всего, создание эффективных источников излучения на основе кремниевых технологий. В условиях, когда практически вся полупроводниковая промышленность основана на кремнии, задачи оптоэлектроники решаются на основе A_3B_5 соединений, что, конечно, значительно удорожает процесс производства. Поэтому с конца семидесятых годов идут интенсивные попытки создания излучательных диодов на основе кремния. Хорошо известно, что эффективность излучения в кремнии довольно незначительна в силу его непрямозонной структуры. Поэтому задача заключается в том, как обойти правила отбора. Сюда можно отнести и работы по пористому кремнию и, вообще, создание наноструктур. Внедрение специальных примесей, в которых высока эффективность внутренних переходов, в частности, Eg и так далее. В настоящее время появились предпосылки, что дислокации могут оказаться многообещающим объектом для изготовления кремниевых светоизлучающих диодов. В частности еще в 1995

году нами была опубликована статья об изготовлении дислокационного светоизлучающего диода, работающего при комнатной температуре. Примерно через год после этого этот результат был повторен немецкой группой на дислокациях возникающих при лазерной рекристаллизации Si. Наконец, совсем недавно в марте 2001 года в NATURE была опубликована статья о получении электролюминесценции при комнатной температуре на дислокациях, возникающих в результате конденсации собственных дефектов.

Таким образом, с прикладной точки зрения дислокации представляют интерес как

- ◆ активные центры рекомбинации электронов и дырок
- ◆ линейные проводящие цепочки
- ◆ эффективные гетеры примесей и собственных дефектов
- ◆ источники эффективного излучения.

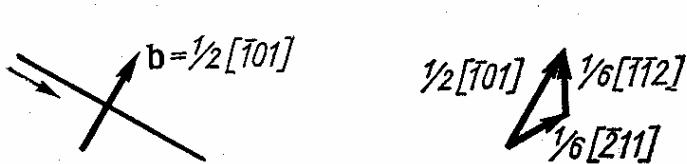
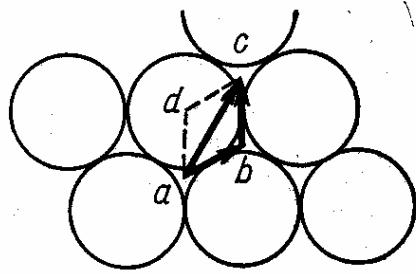
С фундаментальной точки зрения дислокации интересны как одномерные электронные системы, являясь «природным» объектом для физики низко размерных систем. В частности, в настоящей работе будет обсуждаться фононное взаимодействие в такой системе.

1.1 Системы скольжения, структура и морфология дислокаций в ковалентных полупроводниках.

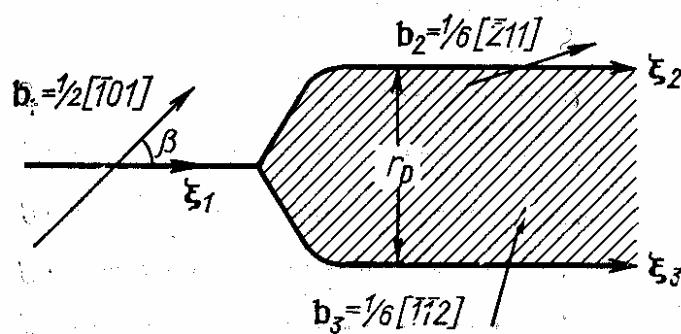
Результаты различных методов исследования показывают, что в кристаллах с гранецентрированной (гцк) решеткой, к которым относятся германий и кремний, система скольжения $\{111\} <110>$ является основной. Это означает, что при пластической деформации кристаллов подавляющее большинство дислокаций имеют вектор сдвига, или как его принято называть вектор Бюргерса (\mathbf{b}), типа $<110>$ и движутся в плоскостях $\{111\}$. Фактически в общем случае могут одновременно действовать 12 систем скольжения: в каждой из четырех плоскостей типа $\{111\}$ активны три вектора Бюргерса. Поскольку энергия полной дислокации пропорциональна \mathbf{b}^2 , стабильной является дислокация с наименьшим возможным вектором $\mathbf{b} = 1/2 <110>$. Отсюда следует важный вывод о возможности расщепления полных дислокаций. Действительно, если выполняется условие,

$$b_1^2 > b_2^2 + b_3^2 \quad (1.1)$$

где b_1 вектор Бюргерса полной дислокации, а b_2 и b_3 векторы Бюргерса расщепленных дислокаций. Поскольку b_1 наименьший возможный вектор Бюргерса в совершенной решетке, b_2 и b_3 соответствуют



1



2

Рисунок 1-3. 1- Атомы в плоскости (111). Показаны полная дислокация с вектором Бюргерса $\frac{1}{2} [-101]$ и ее расщепленные частичные дислокации Шокли. 2 - Диссоциация полной дислокации на частичные дислокации Шокли. (Дж.Хирт и И.Лоте, Теория дислокаций, Москва, Атомиздат, 1972)

искаженной решетке, или, как принято говорить, структуре с дефектом упаковки. Рисунок 1-3 иллюстрирует эту ситуацию. В модели твердых шаров движение атома непосредственно из a в c должно приводить к большим расширениям решетки, нормальным к плоскости скольжения, и, следовательно, к большой энергии несовпадения, чем движение из a в b , затем из b в c . Поэтому с энергетической точки зрения последний путь является предпочтительнее. Но в промежуточной позиции b положение атомов (по вертикали перпендикулярно плоскости скольжения) совпадает с композицией дефекта упаковки вычитания, т.е. отсутствие одной плоскости в стандартной последовательности плоскостей в гцк структуре. Таким образом, дефект упаковки вычитания является результатом движения частичной дислокации Шокли (Рис. 1-3) $1/6$ [$\bar{2}11$]. Важно отметить, что дефект перемещается, восстанавливая правильное положение атомов, соответствующее идеальной решетке, при скольжении второй частичной дислокации $1/6$ [$\bar{1}\bar{1}2$]. Применение критерия (1.1) показывает, что упругая энергия деформации в кристалле уменьшается при диссоциации полной дислокации на частичные. Согласно теории упругости частичные дислокации в расщепленной дислокации

отталкиваются друг от друга с силой, пропорциональной $1/r$, где r расстояние между частичными дислокациями. С другой стороны, образование дефекта упаковки увеличивает энергию γ на единицу длины дислокации и сопровождается появлением силы притягивания между частичными дислокациями. Ситуация, когда эти две силы равны, называется равновесной, а соответствующее расщепление равновесным. В кремнии величина равновесного расщепления равна примерно 6 нм, что составляет около 17 элементарных шагов, равных 0.333 нм. Здесь важно отметить, что величина расщепления может меняться дискретным образом.

Расщепление полных дислокаций на частичные приводит к интересным динамическим эффектам в структуре и морфологии дислокаций. Поскольку сила, действующая на дислокацию, равна

$$F = \tau b \quad (1.2)$$

Силы, действующие на частичные дислокации оказываются разными, что приводит к увеличению или к уменьшению равновесного расщепления, в зависимости от порядка следования частичных дислокаций (Рис. 1-4)

При снятии внешней нагрузки дислокации релаксируют к равновесному расщеплению. Однако,

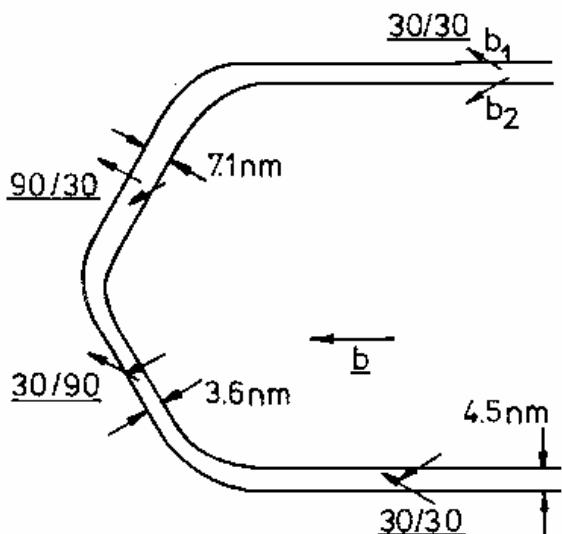


Рисунок 1-4. Схема дислокационной петли, расширяющейся под действием внешней силы. Динамическое расщепление зависит от последовательности частичных дислокаций по отношению к направлению сдвигового напряжения.

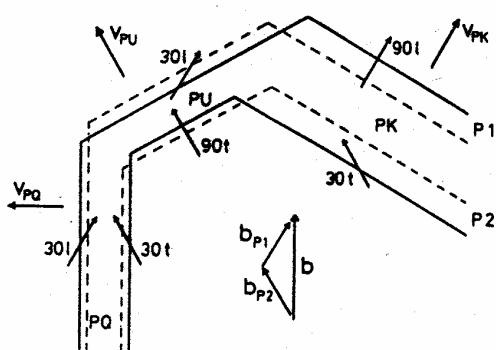


Рисунок 1-5. Схема изменения величины расщепления, полученная при измерении петли, приведенной в статье (Ray and Cocksayne 1971). Рисунок взят из ст. K.Wessel and H.Alexander, Phyl.Mag. 1977, 55, 1523.

учитывая, что движение дислокаций термоактивируемо, можно снять нагрузку при температуре ниже предела, необходимого для движения дислокаций. Это приведет к «замораживанию» неравновесной дислокационной структуры. На рис. 1-5 показана соответствующая ситуация. Разумеется термин «равновесная» можно применять по отношению к дислокациям, как условный, поскольку сами дислокации ни в коем случае не являются равновесными дефектами в отличие от собственных дефектов типа вакансий, междоузлий или их комбинаций.

1.2 Дислокационные состояния в запрещенной зоне.

Если рассматривать идеальную дислокацию, то есть прямолинейную и без посторонних примесей, мы можем ожидать появления связанных с ней одномерных зон. Эти зоны могут быть связаны как с атомами в ядре дислокации, координация которых отличается от регулярной, так и с дальнодействующими полями упругих напряжений, отщепляющими мелкие одномерные зоны от краев зоны проводимости и валентной зоны.

Основная идея о вкладе ядра в электронные свойства дислокаций связана с концепцией

оборванных связей (см. Рис. 1-1). Впервые ее применил Шокли [1], предположив, что ядро 60° дислокации состоит из ряда атомов с оборванными связями, что вызывает появление одномерной наполовину заполненной зоны. Понятие оборванной связи подразумевает состояние дефекта в котором атом имеет трех ближайших соседей. Сюда же можно отнести и другое состояние дефекта с атомом Si, имеющим пять ближайших соседей и неспаренный электрон, который был назван плавающей оборванной связью [11]. Экспериментально идея наполовину заполненной зоны была подтверждена для Ge для 60° дислокаций при исследовании эффекта Холла [12-14] и фотопроводимости [15]. Для винтовых дислокаций в Ge были получены данные, свидетельствующие о существовании двух одномерных зон: пустой и заполненной с зазором между ними около 0.55 эВ [16]. Ситуация с кремнием оказалась несколько сложнее. В измерениях методом Холла Кремния, деформированного сжатием при 770°C [17] экспериментальные данные были проанализированы на основе модифицированной модели Рида для наполовину заполненной зоны [18, 19] и было получено значение $E_d \approx 0.3\text{ эВ}$ выше потолка валентной зоны для нейтральной дислокации. Позднее эти же данные были проанализированы в

модели пустой и заполненной зоны с энергетической щелью между ними [20]. Наилучшее согласие с экспериментом получилось при положении центра между пустыми и заполненными уровнями в нейтральном состоянии при $E_v + 0.32$ эВ, при этом положение верхнего края заполненной зоны находилось при энергии $E_v + 0.18$ эВ, а нижний край пустой зоны при $E_v + 0.46$ эВ. К сожалению, в этих экспериментах не было изучено влияние точечных дефектов, возникающих при пластической деформации.

Гражулис и др. [21] исследовали сильно деформированные сжатием вдоль оси $<110>$ при температуре 700°C образцы кремния n-типа с концентрацией доноров $\approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, при измеренной концентрации дислокаций $\approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ можно было ожидать, что заполнение дислокационного уровня электронами незначительно, т.е. дислокация почти нейтральна. В этих условиях было обнаружено, что экспериментальные данные могут быть объяснены из предположения существования двух дислокационных уровней: донорного — акцепторного уровня при энергии $E_v + 0.42$ эВ и акцепторного уровня при энергии $E_c - 0.42$ эВ с щелью между ними около 0.27 эВ. Позднее ДЛТС измерения [22] подтвердили существование двух наборов уровней в кремнии.

Один около $E_v + 0.4$ эВ, другой около $E_c - 0.45$ эВ, которые оставались при отжиге $T \geq 800^\circ\text{C}$. Было также показано, что деформация при 700°C генерирует различные точечные дефекты и их кластеры, которые не были учтены в [21].

Оно и Сумино исследовали образцы кремния n- и p-типа деформированные растяжением вдоль направления <123> при 750°C [23, 24]. Для объяснения полученных данных они должны были предположить, что пластическая деформация привела к генерации дискретно расположенных точечных дефектов с одинаковым уровнем примерно $0.3 \div 0.4$ эВ выше края валентной зоны, причем концентрация акцепторов в несколько раз выше, чем доноров.

Измерение фотопроводимости, выполненное на образцах кремния n- и p-типа, деформированных сжатием вдоль оси <123> при температурах 810°C (p-тип) и 900°C (n-тип) [25], обнаружило в p-типе набор заполненных состояний с верхним краем $E_v + 0.20$ эВ и набор пустых состояний с нижним краем $E_v + 0.50$ эВ. Таким образом зазор между этими состояниями составил 0.30 эВ. Анализируя поведение темпа генерации носителей от частоты авторы пришли к выводу, что нижние состояния соответствуют одномерной зоне, тогда как верхние состояния скорее можно рассматривать как группу

локальных уровней. Высокая температура деформации в этих экспериментах должна была привести к быстрому отжигу деформационно генерированных точечных дефектов и свести их влияние к минимуму. Следует, однако, отметить, что в других экспериментах по фотопроводимости [26-28] не было приведено доводов в пользу нижней заполненной зоны. В n-кремнии была обнаружена также ступенька в фотопроводимости при 0.35эВ [25], которой не было в p-кремнии, поэтому она была приписана переходам из акцепторных состояний с энергией $E_c - 0.35\text{эВ}$. Далее, авторы предположили, что если бы два набора акцепторных состояний $E_c - 0.35\text{эВ}$ и $E_v + 0.50\text{эВ}$ находились на одной дислокации, обычный электростатический сдвиг исключил бы сколько-нибудь заметное заполнение верхнего состояния, поэтому была предложена модель, связывающая одномерную заполненную зону с энергией $E_v + 0.20\text{эВ}$ и набор акцепторных состояний с энергией $E_v + 0.50\text{эВ}$ с 90° частичной дислокацией, а акцепторные состояния $E_c - 0.35\text{эВ}$ с 30° частичной дислокацией.

Суммируя сказанное, можно сказать, что для кремния в отличие от германия не получено убедительных доказательств существования

одномерной дислокационной зоны, связанной с ядром дислокации.

С развитием метода ДЛТС большое количество работ было посвящено исследованию дислокаций. Одновременно с экспериментальными работами происходило развитие методики для адекватного ее применения к протяженным дефектам, являющимся, фактически, системами с коллективными состояниями. В частности, большое значение для правильной интерпретации экспериментальных данных имело понимание роли электростатического взаимодействия, возникающего при захвате носителей протяженным дефектом влияние флюктуаций заряда на скорость захвата и эмиссии электронов [29]. Первые данные по п-кремнию были получены Кимерлингом [30]. Общая тенденция заключалась в том, что из нескольких линий возникающих после деформации только линия Е (0.38) или С-линия, как ее иногда называют, оставалась после отжига при 900°C [22, 31-33]. Поскольку при отжиге должны отжигаться точечные дефекты, остальные линии приписывались точечным дефектам. В работе [34] были исследованы образцы с двумя типами дислокационной структуры: структурой с преимущественно прямолинейными 60° дислокациями и с сеткой "запутанных" дислокаций. В обоих случаях наблюдалась С-линия

пропорциональная плотности дислокаций. На основании этого был сделан вывод о связи источника этой линии с 60° дислокациями. Позднее, исследуя зависимость С-линии от величины пробега дислокаций Конончук и др. [35] пришли к выводу о связи этой линии с облаком точечных дефектов, окружающих ядро дислокации. На основании многочисленных экспериментальных данных и сравнения их с результатами компьютерной симуляции могут быть сделаны два разных вывода о природе С-линии: а) линия связана с ядром 60° дислокации; б) линия связана с облаками примесей, набранных дислокацией при ее движении или при гетерировании примесей в процессе отжига. По-видимому в разных экспериментах вклад этих двух механизмов суммируется в разных пропорциях.

В кремнии р-типа после деформации при 770°C возникают восемь неразрешенных линий ДЛТС, из которых после отжига при температурах $900^\circ \div 1000^\circ\text{C}$ остается одна широкая ($\approx 250\text{мэВ}$) линия Н(0.35) [30], которую принято обозначать как F-линия. Теоретически зонные состояния в нижней половине зоны были предсказаны при энергии $E_v + 0.1\text{эВ}$ при исследовании бесконечного дефекта упаковки внедрения [36, 37]. Суммарное влияние ограничения дефекта упаковки частичными

дислокациями и упругих полей этих дислокаций должно привести к увеличению глубины зоны. Однако позднее при анализе заполнения этого уровня электронами было показано, что захват электронов подчиняется логарифмическому закону, что ставит зонный характер этих состояний под сомнение. Следует заметить, что сравнение различных данных в случае дислокаций затруднено отсутствием адекватного способа сравнивать структуру дислокаций. Плотность дислокаций, которая обычно приводится в статьях не является способом полного описания структуры. Весьма важно, какие системы скольжения были активны в процессе генерации дислокаций. В частности, при деформации вдоль направления $<123>$, когда действует только одна система скольжения, было показано, что F- линия резко уменьшается при отжиге 900°C [38]. Таким образом, при низкотемпературной деформации возникает множество дефектов, которые быстро отжигаются при более высоких температурах. Остаются только две линии: С-линия в n- кремнии и F- линия в p-кремнии.

1.3 ЭПР центры на дислокациях в кремнии.

Модель оборванных связей или, другими словами, неспаренных электронов предполагает наблюдение ЭПР сигнала, связанного с дислокациями. Начиная с первой работы Александера [39] в 1965 году и по настоящее время дислокациям посвящено большое количество ЭПР исследований [40-51]. В отличие от данных по измерениям константы Холла и ДЛТС, в которых уменьшение сигнала при отжиге связывалось, главным образом, с отжигом точечных дефектов, возникших в результате пластической деформации, в данных по ЭПР можно также ожидать уменьшение сигнала за счет реконструкции оборванных связей. Причем, в последнем случае число спинов не должно падать до нуля за счет образования дефектов реконструкции (Рис.1-2). В согласии с этими представлениями сигнал ЭПР, возникающий в результате низкотемпературной деформации ($650^{\circ}\text{C} \div 800^{\circ}\text{C}$) быстро уменьшался при отжиге. Было обнаружено несколько центральных линий, охватывающих область порядка 20G, с g-факторами в районе $2.003 \div 2.005$, которые отжигались с энергией активации $1.4 \div 2\text{эВ}$ и с обеих сторон от центральной части другая группа линий, названных периферийными линиями (Si-K2). В то время как

линии Si-K2 приписывались парамагнитным центрами со спином $>1/2$, центральные линии Si-K1 и Si-Y (или D-центры) имели g-тензоры с аксиальной симметрией и главной осью, параллельной вектору Бюргерса, и спином $\frac{1}{2}$. Центральные линии наблюдались только при $T < 60\text{K}$, а при более высоких температурах появлялись три новые линии Si-K3-K5, которые оставались видимыми вплоть до комнатной температуры. g-тензоры этих линий почти аксиально симметричны и наблюдались во всех эквивалентных направлениях, поэтому эти линии были приписаны [45] точечным дефектам вакансионной природы или их кластерам, возникающим во время пластической деформации. Нужно отметить, что их термическая стабильность оказалась выше, чем обычная для парамагнитных центров в Si. Энергия активации для Si-K4 оказалась равной $2.5 \pm 0.2\text{эВ}$. Интересно отметить, что центры Si-K1 могли переходить в центры Si-K2 при оптическом возбуждении образца [46]. Было предложено две структурных модели для центров, ответственных за центральные линии. Одна модель [51] основывалась на структурных дефектах вакансионной природы в ядре 30° частичной дислокации в расщепленной винтовой дислокации, другая [48] предполагала существование кластеров нереконструированных оборванных связей в ядре

дислокации. Такие кластеры можно рассматривать как небольшие частицы изолятора Мотта. Оптическое возбуждение электрона из валентной зоны на акцепторный уровень кластера индуцировало эффективное косвенное ферромагнитное взаимодействие между оборванными связями благодаря размазыванию дополнительного электрона по кластеру и результирующему спину $S = (n-1) * 1/2$.

1.4 Дислокационная люминесценция в кремнии и германии.

В большинстве полупроводников дислокации гасят рекомбинационное излучение, оказывая тем самым нежелательное воздействие на оптические свойства. Совершенно другая ситуация реализуется в элементарных полупроводниках германии и кремнии. В этих материалах фотолюминесценция пластически деформированных образцов характеризуется

интенсивным свечением, содержащим ряд особенностей, привлекающих внимание. Это сделало возможным изучение дислокационных состояний в этих материалах как с использованием собственно люминесцентной методики, так и в ее комбинации с другими методами.

Дислокационная фотолюминесценция (ДФЛ) в германии была впервые обнаружена Ньюменом [52] в 1957 году, который наблюдал характерное свечение в области 0.5 эВ в диоде после пластической деформации р-п перехода. Существенно позже, в 1976 году, была обнаружена ДФЛ в кремнии [53]. С тех пор в ряде лабораторий мира проводились интенсивные исследования ДФЛ в германии и, особенно, в кремнии с целью выяснения природы излучающих центров. В ДФЛ кремния и германия есть много общего. Так в обоих материалах рекомбинация через дислокационные состояния становится доминирующим процессом начиная с плотности дислокаций около 10^6 см^{-2} , при этом интегральная интенсивность ДФЛ превышает интегральную интенсивность собственной люминесценции в исходных материалах. Как в кремнии так и в германии линии ДФЛ охватывают широкую область энергий по сравнению с шириной

своих запрещенных зон. Наконец, в обоих полупроводниках ДФЛ оказалась чрезвычайно чувствительна к морфологии дислокаций. Особенно сильное воздействие на ДФЛ оказывает так называемая двух стадийная деформация, при которой на первой стадии в образец вводятся дислокации при температурах, соответствующих легкому скольжению дислокаций, а на второй стадии осуществляется пластическая деформация при пониженных температурах, при которой происходит распрямление достаточно протяженных участков дислокационных линий [54]. В результате многочисленных экспериментов удалось сформулировать понятие о равновесной и, соответственно, неравновесной дислокационной структуре, кинетике перехода из одного состояния в другое и структурной взаимосвязи дислокационных конфигураций, ответственных за возникновение различных линий ДФЛ. Варьируя условия деформации и отжига можно добиться появления или исчезновения отдельных линий и даже целых их групп. Таким образом, учитывая линии, полученные при разных условиях, оказалось возможным получить широкий набор линий, проявляющих ряд общих свойств. Все это позволило рассматривать линии ДФЛ как

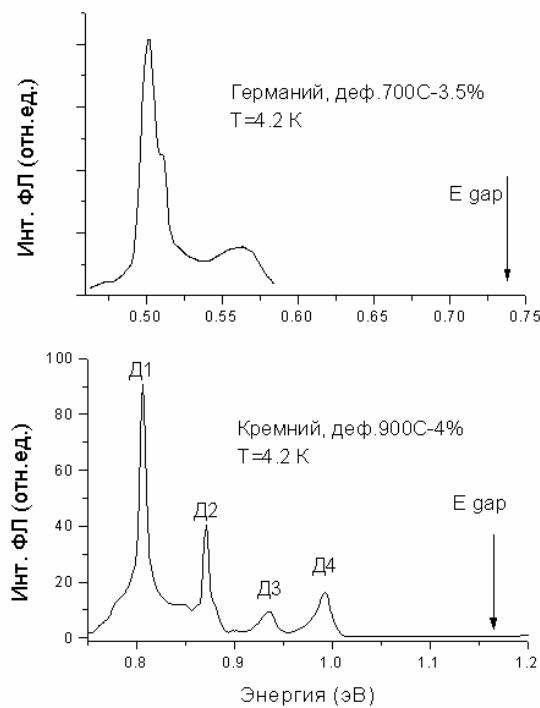


Рисунок 1-6. Спектры дислокационной фотолюминесценции (ДФЛ) **Ge** (вверху) и **Si** (внизу).

Несмотря на низкую температуру измерения (4.2 К) практически нет экситонных линий, т.е. рекомбинация идет, главным образом, через дислокационные состояния

результат серии переходов между квантовыми состояниями общей физической природы.

На Рис. 1-6 показаны типичные спектры ДФЛ для Ge и Si деформированных при высокой температуре, параметры деформации указаны в надписях на рисунке. Спектр ДФЛ Ge состоит из двух широких линий, одна из которых имеет энергетическое положение около 0.5 эВ и ее интенсивность коррелирует с плотностью дислокаций, интенсивность другой линии с энергией 0.56 эВ меньше связана с плотностью дислокаций и определяется, главным образом, условиями деформации. В Si ДФЛ состоит из четырех линий с энергиями 0.807, 0.870, 0.935 и 0.99 эВ, это при ширине зоны 1.17 эВ. Таким образом как в Si

так и в Ge в излучательных переходах участвует по крайней мере одно глубокое состояние. Между линиями ДФЛ 0.5эВ в Ge и 0.99эВ в Si существует определенная аналогия, которая будет обсуждаться ниже. В дальнейшем основное изложение будет относиться к Si, а экспериментальные и расчетные данные по Ge будут привлекаться в случаях, когда это поможет нагляднее иллюстрировать предлагаемые модели.

В первой работе по исследованию ДФЛ в кремнии было показано, что спектр состоит из четырех линий, перечисленных выше, и одинаков как для материала р- типа, так и для н- типа. Линии сдвигались под действием одноосного напряжения [55], причем по характеру сдвига линии можно было сгруппировать попарно: линии д1 и д2 с одной стороны и линии д3 и д4 с другой. Характерной особенностью спектров ДФЛ является зависимость относительной интенсивности линий от условий деформации и последующей обработки [56]. При понижении температуры деформации и при повышении плотности дислокаций в спектре ДФЛ возникает широкое фоновое свечение, простирающееся от 0.75эВ до 1.05эВ [55-58], которое не зависит от линейчатого спектра. Общая интенсивность линий и фона растет с увеличением плотности дислокаций [59], причем линии д1 и д2

заметно уширяются. При плотности дислокаций $\geq 10^9 \text{ см}^{-2}$ фоновая люминесценция доминирует, но быстро уменьшается после дополнительного отжига при 850°C в течение 30 мин. [56]. Уже в первых работах было отмечено, что при малой плотности дислокаций, когда линии $D1$ и $D2$ относительно узкие, наблюдается расщепление этих линий на две компоненты [55, 56].

К настоящему времени не установлено надежной корреляции между дислокационными уровнями, определенными из холловских измерений и ДЛТС, и появлением линий ДФЛ. Главное отличие в свойствах соответствующих центров заключается в поведении при отжиге. Спектр ДФЛ остается в образце после любых отжигов, хотя спектральное распределение интенсивности свечения оказалось чувствительным к температуре и длительности отжига.

1.5 Влияние примесей

Учитывая способность дислокаций собирать на себя примеси можно было предположить, что центры, ответственные за дислокационное излучение, включают в себя ту или иную примесь. В кремнии особое значение имеет кислород, концентрация которого может достигать 10^{18} см^{-3} .

Действительно, уже в первых работах [59, 60] было обнаружено, что в $Cz\ Si$ линии $D1$ и $D2$ заметно уширяются, главным образом, за счет длинноволнового крыла, причем особенно это сказывается на линии $D1$. В работе [59] было показано, что легирование исходных образцов золотом не меняет спектра ДФЛ, в то же время легирование фосфором понижает интенсивность дислокационной люминесценции начиная с концентраций $\geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$, причем интенсивность длинноволновых линий $D1$ и $D2$ падает быстрее.

Разумеется, особый интерес для понимания природы ДФЛ представляет исследование «чистых» дислокаций, т.е. дислокаций, на которых нет примесей. С экспериментальной точки зрения такая ситуация могла бы быть достигнута при деформации чистых образцов в очень чистых условиях. В реальности к таким условиям можно лишь приблизиться. Тем не менее несколько работ были посвящены изучению таких дислокаций [61-65] и было обнаружено, что ДФЛ спектры в таких образцах отсутствуют. Легкое легирование таких образцов Cu , Fe или Ni путем натирания поверхности соответствующим материалом и последующего отжига при 900°C от 30 до 60 минут приводило к восстановлению спектров ДФЛ. Эффект возникновения ДФЛ достигался уже при

концентрации примесей, соответствующей коэффициенту заполнения 10^{-6} см⁻¹, при условии осаждения всех примесей на дислокациях и их равномерного распределения. Однако говорить о прямом включении этих примесей в центры ДФЛ довольно затруднительно, поскольку положение линий ДФЛ не зависит от типа примеси. Зависимость интенсивности линий Д1 и Д2 от концентрации примесей носит немонотонный характер, например при легировании Си [64] интенсивность достигает максимума при весьма небольшой концентрации Си (соответствующей поверхностной концентрации до отжига $\approx 5 \cdot 10^{12}$ см⁻²), а затем убывает до нуля. Возможно влияние примесей переходных металлов является косвенным, например, посредством пассивации безызлучательных каналов рекомбинации, однако до настоящего времени нет экспериментальных данных, которые могли бы прояснить этот вопрос. Что касается пассивации центров, введенных при пластической деформации, можно обратиться к экспериментам по влиянию водорода. Пассивация водородом часто используется для улучшения объемных свойств материала [66]. В нескольких публикациях, посвященных водороду сообщаются противоречивые данные о влиянии водорода на ДФЛ. В частности, после имплантации водорода

и последующего отжига при 350°C [67, 68] было обнаружено относительное уменьшение Д1 и Д2 . Наоборот, Гвиннер [69] наблюдал увеличение интенсивности линии Д2 после пассивации в водородной плазме при 300°C , в то время как линия Д1 осталась без изменения. Аналогичная обработка в Н-плазме, проведенная в [70] не выявила заметного изменения интенсивности Д линий. Совершенно другой результат был получен в работе [71], где было обнаружено гашение линий Д1 и Д2 при температуре пассивации в диапазоне $500 - 300^{\circ}\text{C}$, причем линия Д1 гасилась сильнее. При температуре пассивации 200°C эффект гашения линий Д1 и Д2 был несколько слабее, но в п-типе возникала дополнительная полоса в районе 0.97 эВ. Повидимому причина столь противоречивых результатов заключается как в несколько отличающихся условиях пассивации, так и в сильно отличающейся дислокационной структуре. В этом смысле результаты пассивации образцов в сходных условиях и продеформированных приблизительно одинаково имеют минимальные расхождения.

1.6 Ориентационное вырождение центров ДФЛ

Одним из мощных инструментов исследования свойств оптических центров является метод, развитый Каплянским и основанный на определении влияния упругой деформации одноосного сжатия кристаллов на спектры центров [72]. Метод основан на том, что анизотропные (т.е. центры некубической симметрии) в кубических кристаллах образуют группы, отличающиеся ориентацией. Это приводит к тому, что под действием одноосной деформации энергетические уровни центров, по разному ориентированных относительно оси сжатия, испытывают разное смещение.

Первая попытка исследовать поведение линий ДФЛ под действием одноосной упругой деформации была предпринята в 1977 г. [55], где было обнаружено смещение линий в длинноволновую сторону. Причем если линии Д3 и Д4 следовали за изменением ширины запрещенной зоны, то скорость смещения линий Д1 и Д2 была заметно меньше. На основании этого авторы сделали вывод о парной кооперации линий. Было предположено, что линии Д3 и Д4 связаны с переходом типа зона - уровень, тогда как линии Д1 и Д2 связывались с внутри центровыми переходами. Позднее было обнаружено не только смещение но и расщепление линий под влиянием упругого напряжения [73, 74], что

указывало на возможность ориентационного вырождения. Кроме того, в этих работах было обнаружено, что имеется преимущественная поляризация ДФЛ вдоль дислокационных линий. В последующих работах Зауэра и др. [70] влияние одноосной деформации было исследовано гораздо подробней. Ими было исследовано поведение линий ДФЛ при приложении нагрузки в трех направлениях [100], [01 $\bar{1}$], [111].

В согласии с [55] они обнаружили, что для заданного направления величина сдвига линий D_1 и D_2 практически одинакова. При этом для направлений [100] и [01 $\bar{1}$] линии D_1 и D_2 расщепляются на две компоненты, между которыми нет термализации, что подтверждало первоначальное предположение о наличии ориентационного вырождения. Из предположения, что дислокационные центры распределены однородно по эквивалентным направлениям, авторы сочли возможным применить теорию, развитую для некубических центров в кубических кристаллах [72], и пришли к выводу о тетрагональной симметрии центров D_1 и D_2 .

В отличие от линий D_1 и D_2 линии D_3 и D_4 испытывали только смещение под действием упругого поля, что уже не позволяло применить к ним такой же подход, как к линиям D_1

и D_2 . Поэтому на основании общих соображений авторы предположили, что эти центры расположены в некоторых определенных выделенных ориентациях.

Важным выводом, следующим из этих измерений, является точечный характер центров, ответственных за линии ДФЛ в кремнии D_1 и D_2 .

1.7 Модели

Как упоминалось выше, реакция линий ДФЛ в Si на внешние воздействия показывает их попарную корреляцию: D_1/D_2 и D_3/D_4 . В настоящее время большинство исследователей сходятся на том, что линия D_4 возникает при рекомбинации на прямолинейных сегментах расщепленных 60° дислокаций, при этом линия D_4 является фононным повторением линии D_4 с испусканием поперечного оптического фона (ТО) с энергией 58 мэВ. Аналогом линии D_4 в Si является линия с энергией 512 мэВ в Ge, по нашей классификации линия d_8 . Основное сходство между этими линиями заключается в одинаковой реакции на величину расщепления 60° дислокаций. В работе [75] была предложена модель рекомбинации избыточных электронов и дырок, захваченных на частичные дислокации расщепленных 60° дислокаций. Другая концепция была развита в работах Шретера и др.

[76-78], в которых рассматривалась модель одномерного экситона, связанного на деформационном потенциале дислокаций. Причем вся серия линий в спектре ДФЛ Si объяснялась в рамках единой модели связи величины деформпотенциала с величиной вектора Бюргерса. Модель одномерного экситона и биэкситона на дислокациях в Ge также рассматривалась в работах Молоцкого и др. [79, 80]. Кравченко на основе анализа спектров ДФЛ пластически деформированных кристаллов Ge [81] предложил модель [82, 83] рекомбинации экситонов, связанных с расщепленными дислокациями. Взаимодействие с дислокациями определялось периодическими вдоль линии и локализованными в поперечном направлении потенциалами. Кроме того, был учтен потенциал дефекта упаковки, локализованный в плоскости дефекта. На основе приближения Костера- Слетера, допускающего использование приближения эффективной массы для анализа глубоких уровней, удалось получить согласие с экспериментом по тонкой структуре ДФЛ в смысле совпадения энергий 13 линий в спектре ДФЛ Ge с корнями дисперсионного уравнения для экситонных энергий. При этом использовалось лишь два подгоночных параметра, один из которых, предел сходимости линий, имеет независимую экспериментальную

проверку. Как говорилось выше, между линией d8 в германии и линией d4 в кремнии имеется полная аналогия в смысле отклика на величину расщепления 60° дислокаций. Возникает вопрос о применимости модели [82, 83] для кремния. На основании рассуждений, приведенных в [83], прямой перенос модели на кремний представляется неоправданным, т.к. фактически рассматриваются прямые переходы в точке Г. В кремнии ширина зоны в точке Г заметно больше и составляет около 3.5 эВ, так что Г минимум вряд ли может играть заметную роль в создании электронного связанных состояния. Поэтому линия d4 в кремнии скорее всего осуществляется посредством "непрямых" переходов. Это, в частности, существенно для оценки глубины мелких связанных состояний в кремнии, т.к. энергия соответствующего фонона составляет 58 мэВ. Что касается глубоких центров в кремнии, ответственных за линии d1 и d2, то из множества вариантов, предложенных в литературе, сразу следует отобрать только те, которые соответствуют точечным центрам с тетрагональной симметрией. Интересный подход был предложен совсем недавно в работе Джонса [84], где было показано, что кластеры собственных дефектов, таких как шестивакансационные кластеры вакансий V_6 , и трех- и четырехатомные кластеры междуузлий I_3 и

I_4 имеют подходящую симметрию и термостабильны. Правда, их стабильность ниже, чем экспериментально определенная для центров $D1$ и $D2$, но авторы полагают, что при захвате на дислокацию эти центры становятся более стабильны.

1.8 Рекомбинационные свойства дислокаций.

Для исследования рекомбинационной способности дислокаций были использованы несколько экспериментальных методик, например, сканирующий ДЛТС (SDLTS), сканирующая ФЛ, IRBIC (infrared-beam induced current), EBIC (electron beam induced current). Наиболее широкое применение нашла методика EBIC. Эта методика фактически позволила изучать рекомбинационную способность отдельных дислокаций. Основная идея методики заключается в измерении тока через контакт Шоттки, обусловленного неравновесными электронами и дырками, создаваемыми электронным пучком. Очевидно, что при генерации неравновесных носителей в области дефекта с большой рекомбинационной способностью средняя концентрация неосновных носителей будет G^*t , где G скорость генерации, а t время жизни неосновных

носителей. Фактически τ зависит от нескольких параметров, таких как температура образца,

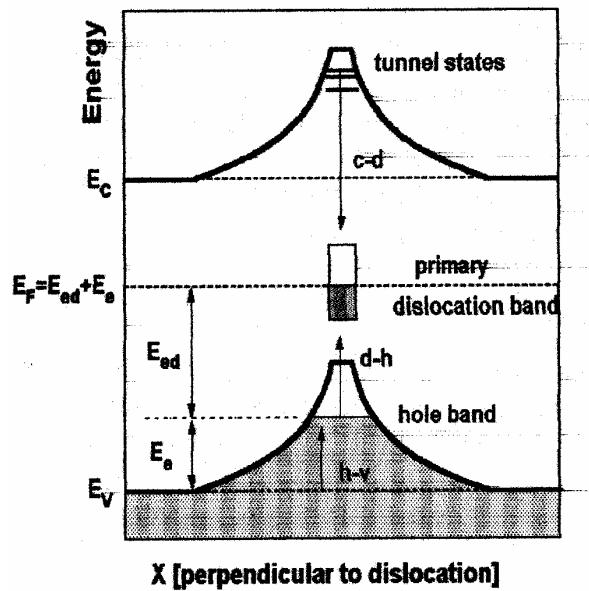


Рисунок 1-7. В Ge n- типа рекомбинация электронно – дырочных пар на отрицательно заряженных дислокациях проходит в три этапа: 1- захват дырок в связанные состояния, 2- переход захваченных дырок на глубокие состояния, 3- захват электронов на глубокие состояния.

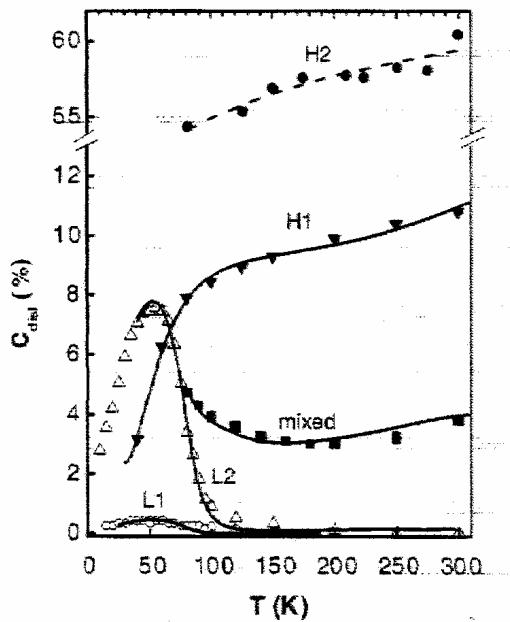


Рисунок 1-8. EBIC контраст для дислокаций с разной рекомбинационной активностью в кремнии [79].

скорость диффузии, расстояния от точки генерации носителей до дефекта и т.д. Для характеристики дефектов используется понятие контраста $C = (I_0 - I_d) / I_0$, где I_0 и I_d ток, измеренный вдали от дефекта и в области дефекта. Несколько моделей были развиты для интерпретации экспериментальных результатов [86-90]. Общая идея рекомбинации на дислокации показана на Рис.1-7.

В материале n-типа дислокация заряжается отрицательно, захватывая электроны на глубокие ловушки. Неравновесные дырки притягиваются кулоновским потенциалом дислокации и захватываются сначала на связанные состояния дырок [91], а затем на глубокие дислокационные состояния. Для завершения акта рекомбинации свободные электроны должны преодолеть отталкивающий потенциал дислокации. Гуляев [92] учел эффект туннелирования электронов через барьер. Оказалось, что вклад туннельных переходов может быть значительным для захвата электронов на дислокации в Ge за счет малой эффективной массы и заметно меньше в Si. Оказалось, что в разных образцах контраст C на дислокациях ведет себя по разному [93-99]. На Рис.1-8 показан пример [89] поведения C в различных образцах, но при идентичных экспериментальных условиях.

Основываясь на такого рода данных Киттлер и др. [95, 96] разделили разные типы дислокаций на четыре категории L1, L2, H1 и H2. Дислокации типа L1 и L2 дают контраст С, который больше для L2 и проходит через максимум в области низких температур и затем спадает при повышении температуры до очень малых значений. Такое поведение объясняется доминирующим вкладом мелких состояний [100], заполнение которых уменьшается с повышением температуры. Напротив, дислокации второго типа H1 и H2 дают значительный контраст и при высоких температурах, причем для H2 он значительно больше. Последнее объясняется возросшим участием глубоких состояний в рекомбинации на дислокациях. Такие состояния могут возникать как за счет собственных дефектов, так и за счет собирания примесей на дислокациях. Особенно сильное влияние на рекомбинационные свойства дислокаций оказывают примеси переходных металлов [93, 94, 98, 100].

1.9 Заключение

Суммируя перечисленные факты можно сказать, что дислокации, несмотря на длительное изучение, и сегодня не открыли все свои загадки. Это

связано прежде всего с протяженностью этого дефекта. Другими словами, дислокация является коллективной системой со многими уровнями, концентрация и распределение которых зависят от типа дислокации, ее морфологии и, наконец, от примеси, которая неизбежно собирается на дислокациях в реальных кристаллах. С точки зрения взаимодействия с электронами для идеальных «чистых» дислокаций можно выделить вклад дальнодействующих потенциалов, возникающих из-за упругих деформаций решетки вокруг дислокации и линейного электростатического заряда на дислокации, и короткодействующих потенциалов в ядре дислокации. Первые должны приводить к отщеплению мелких состояний или зон от края зоны проводимости и валентной зоны, вторые к появлению глубоких уровней на дислокации. Вопрос о существовании одномерных зон, связанных с ядром дислокации остается пока открытым. Для Ge существует небольшое количество экспериментальных данных, подтверждающих существование одномерной наполовину заполненной зоны [12, 16]. Для Si таких данных нет и это согласуется с теоретическими представлениями о том, что ядра 30° и 90° частичных дислокаций должны быть реконструированы и, как следствие,

не имеют глубоких одномерных состояний. Поэтому проявление 1-D свойств на дислокациях в Si можно ожидать лишь как следствие отщепления мелких зон от зоны проводимости и валентной зоны дальнодействующими упругими полями. Красивым подтверждением этой гипотезы служит наблюдение сигнала электро-дипольного спинового резонанса (ЭДСР) [101-103]. Весьма вероятно, что линии Д3 и Д4, обнаруженные в спектрах ДФЛ также имеют отношение к мелким дислокационным зонам. Природа глубоких дислокационных состояний изучена гораздо меньше. Это могут быть как дефекты реконструкции в ядре дислокаций, так и нерегулярность дислокационной линии, связанная со ступенькой в плоскости скольжения, т.н. перегибы, или ступеньки при переходе части дислокации в параллельную плоскость скольжения, стяжки на дислокационной линии, т.е. сегменты нерасщепленных дислокаций, или, наконец, продукты реакции пересекающихся дислокаций, т.н. дислокационные узлы. Сюда же нужно отнести всевозможные комбинации перечисленных дефектов с примесями.

Глава 2. Постановка экспериментов, структурные особенности дислокаций и методы их генерации.

Для измерения оптических спектров была создана специальная установка, которая позволяла производить как измерение стационарных характеристик ФЛ, так и временные зависимости.

Схема установки показана на Рис.2-1.

Образец помещался в гелиевый оптический криостат с возможностью варьирования температуры от 2К до 290К. Люминесценция возбуждалась с помощью лазерного излучения с различной энергией фотона и регистрировалась либо ФЭУ-62, либо германиевым фотосопротивлением, охлажденным до температуры 90К. Для измерения зависимости спектров от одноосного сжатия была сконструирована специальная вставка в криостат, которая позволяла прикладывать к образцу нагрузки до 500Мпа. Узел нагружения был сконструирован таким образом, чтобы компенсировать изменение нагрузки, вызываемое температурной зависимостью линейных размеров вставки.

Основным условием для успешного решения задачи было соблюдение определенных требований к структуре дислокаций. Дислокации, являясь сложными многоэлектронными дефектами, фактически

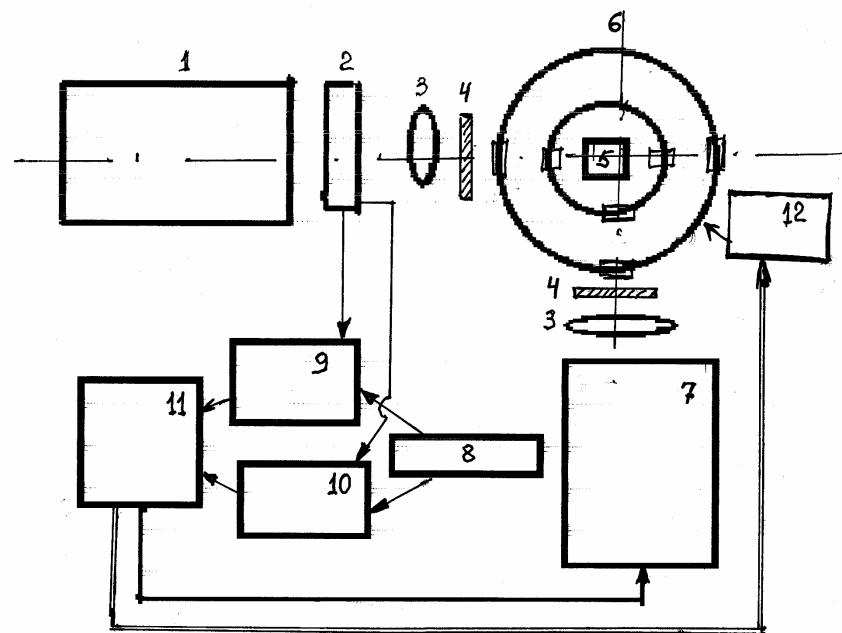


Рисунок 2-1. Схема измерительной установки. 1 – Лазер для возбуждения ФЛ, 2- блок запускающего импульса, 3- оптическая система, 4- набор фильтров, 5- образец, 6- гелиевый криостат с регулируемой температурой, 7- монохроматор МДР-2, 8- фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62, или Ge охлаждаемый приемник, 9- фазочувствительный усилитель Unipan-232, 10- интегратор сигнала PAR-160, 11- компьютерная управляющая система, 12- блок регулировки температуры.

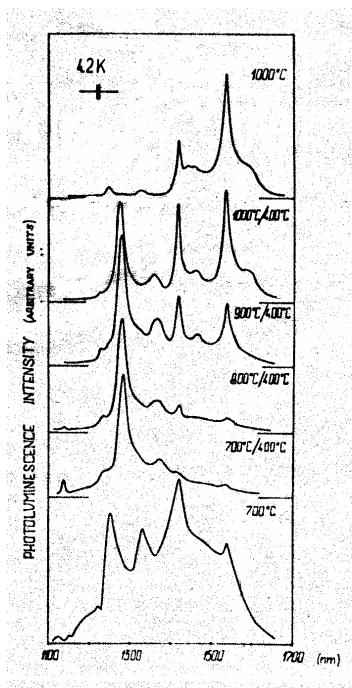


Рисунок 2-2. Зависимость распределения интенсивности в спектре ДФЛ от условий деформации. Верхний и нижний спектры получены после деформации при 1000°C и 700°C. Промежуточные спектры – двухстадийная деформация.

включают в себя набор протяженных и точечных дефектов, связанный с разными кристаллографическими типами дислокаций и дефектами идеальных дислокаций, возникающими при нарушении регулярности дислокационной линии. Концентрация разных дефектов зависит от условий генерации дислокаций и примесного состава материала. Это, по-видимому, и было главной причиной появления противоречивых экспериментальных данных о свойствах дислокаций. На Рис. 2-2 показаны спектры ФЛ, полученные на образцах, продеформированных в разных условиях. Хорошо видно, что спектральное распределение интенсивности радикально зависит как от температуры деформации, так и от режима охлаждения. Поэтому первой предварительной задачей данной работы было выявление связи между структурой и морфологией дислокаций и особенностями оптических свойств. Вторая задача состояла в определении методов генерации дислокаций, позволяющих получать воспроизводимые результаты. Поскольку основным методом генерации дислокаций был метод пластической деформации сжатием в режиме динамического нагружения или ползучести, главными варьируемыми параметрами были скорость нагружения, температура деформации и направление оси сжатия, позволяющее

варьировать величину сдвигового напряжения для различных систем скольжения. Важным требованием к структуре дислокаций было однородное распределение дислокаций по объему, позволяющее минимизировать эффект взаимного влияния соседних дислокаций через упругие поля напряжений и определить свойства индивидуальных дислокаций. Была определена оптимальная скорость и температура деформации. На Рис. 2-3 показана геометрия деформации, позволяющая реализовать одну (слева) и четыре (справа) системы скольжения, и основные типы полных дислокаций, возникающие при такой деформации (снизу).

Для наблюдения ЭДСР использовался ЭПР спектрометр с рабочей частотой 9300 МГц с прямоугольным резонатором. Образец помещался в максимум электрического СВЧ поля \mathbf{E}_ω резонатора. Использование модуляции внешнего магнитного поля \mathbf{H}_0 с амплитудой 10 Э и частотой 130 Гц позволяло регистрировать производную поглощения $d\epsilon' / dH_0$ при помощи lock-in усилителя. Измерения проводились при температуре 6.5 К. Для подсветки образца использовалась миниатюрная лампа накаливания, укрепленная на резонаторе, который помещался вместе с образцом в проточный гелиевый криостат.

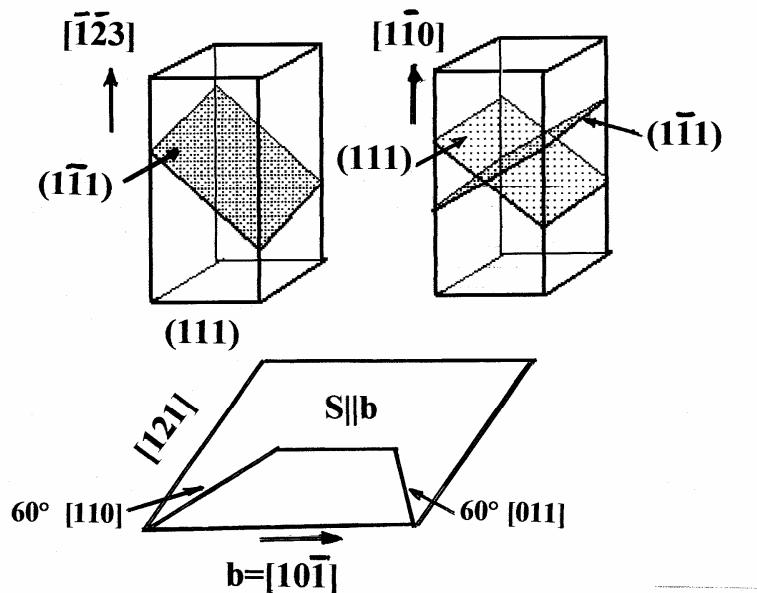


Рисунок 2-3. Геометрия образцов для генерации дислокаций одной системы скольжения: $(1\bar{1}1)[10\bar{1}]$ для оси деформации $[\bar{1}23]$ и четырех систем скольжения $(\bar{1}11)[10\bar{1}]$; $(\bar{1}11)[0\bar{1}0]$; $(111)[10\bar{1}]$; $(1\bar{1}1)[011]$ для оси деформации $[1\bar{1}0]$. Внизу показаны типы и направления основных типов полных дислокаций для первого случая.

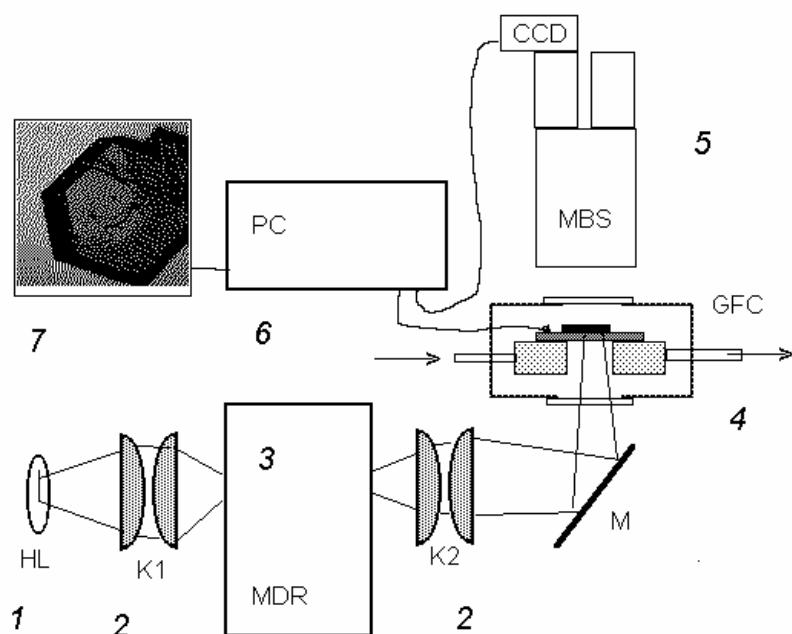


Рисунок 2-4. Схема установки для измерения зависимости поглощения при структурном переходе. 1-галгениная лампа, 2- конденсор, 3-монохроматор, 4- оптический криостат, 5- микроскоп с видеокамерой, 6-компьютер, 7- изображение.

Измерения на фуллеритах C_{60} были сделаны на монокристаллах, выращенных в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в вакуумированной ампуле при температуре порядка 500°C . Исходный материал C_{60} , после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме, имел чистоту не хуже 99.95%.

Спектры фотолюминисценции (ФЛ) кристаллов регистрировались при помощи охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-62 или охлаждаемого германиевого фотосопротивления. Сквозная спектральная чувствительность установки была проакалибрована путем записи спектра вольфрамовой лампы накаливания. Спектры ФЛ затем нормировались с помощью калибровочной кривой. Таким образом, приведенные в работе спектры соответствуют плотности излучения в энергетической шкале: $dN_{\text{ph}}(E) / dE$, где $N_{\text{ph}}(E)$ число излучаемых фотонов с энергией E .

Для возбуждения ФЛ использовался Не-Не лазер ($E_{\text{exc}} = 1.959 \text{ эВ}$) мощностью 3 мВт, который ослаблялся до нужной мощности взаимным поворотом скрещенных поляризаторов.

Измерения ФЛ проводились при температуре 5К. Для того, чтобы избежать нежелательных эффектов, связанных с фотостимулированной

полимеризацией (димеризацией) и другими необратимыми фотостимулированными процессами в исследуемых образцах, все измерения проводились при плотности лазерного возбуждения не более 2.5 мВт/мм². При этом спектры ФЛ образцов не изменялись в процессе измерений и хорошо воспроизводились от измерения к измерению.

Для измерений спектров поглощения отбирались монокристаллы в виде тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Плоскости огранки соответствовали плоскостям типа (111). В отличие от пленок, напыленных на подложки разных типов и имеющих, соответственно, поликристаллическую структуру с большой плотностью структурных дефектов, наши монокристаллические пленки позволяли получить качественные спектры поглощения в области края поглощения. Толщина образцов составляла 0.01 - 0.3 мм, остальные два размера обычно были порядка 1 - 2 мм.

Поскольку коэффициент диффузии кислорода в кристалле С₆₀ при комнатной температуре порядка 10⁻¹³ см²сек⁻¹ [104] выдержка образца на воздухе в течение суток может привести к насыщению кислородом поверхностного слоя порядка 10⁻³ мм, и может (в принципе) повлиять на корректность измерений. Поэтому, образцы после вскрытия

ростовой ампулы достаточно быстро загружались в оптический криостат для измерений и в дальнейшем основную часть времени находились в вакууме.

Оптический криостат, специально изготовленный для этих экспериментов (Рис. 2-4), представляет собой плоскую цилиндрическую вакуумную камеру с кварцевыми окнами (сверху и снизу) в которой находится медный теплообменник, охлаждаемый проходящим через него потоком холодного гелия (или азота). Исследуемый образец кладется на горизонтально расположенную плоскопараллельную сапфировую пластинку, находящуюся в хорошем тепловом контакте с теплообменником. Температура сапфировой подложки измеряется термопарой. Для улучшения теплового контакта термопары с подложкой, спай сверху обжат кусочком алюминиевой фольги, приклейенной к подложке. Скорость сканирования температуры при измерениях обычно составляла 0.7 - 1.5 К/мин. Поскольку толщина образцов мала (порядка 0.2 мм) и они хорошо прилегали к подложке, разница между температурой образца и подложки, по нашим оценкам, не превышала 0.5К даже без приклейивания образца к сапфировой подложке. Тем не менее в ряде измерений для улучшения теплового контакта образца с подложкой образец помешался на капельку силиконового масла ГКЖ. Поскольку это

масло остается жидким при температуре измерений, оно не создает дополнительных упругих напряжений в образце. Схема измерений показана на Рис. 2-4.

Для измерений локальных спектров пропускания образца свет от галогенной лампы проходил через монохроматор МДР-12 и через поворотное зеркало пропускался через образец. Изображение образца в проходящем монохроматическом свете при помощи микроскопа МБС-4 фокусировалось на кремниевую CCD камеру (SAMSUNG CM120P или PIN756 LILIN), обладающую достаточно высокой чувствительностью в диапазоне энергий 1.2 - 2.7 эВ. Видеосигнал с CCD камеры через соответствующую интерфейсную карту поступал в компьютер где регистрировался и обрабатывался при помощи специально написанных программ. Данные с термопары также регистрировались компьютером. Данная система позволяла не только получать серию фотографий образца в проходящем монохроматическом свете, но и путем обработки изображений вычислять зависимость локального коэффициента поглощения образца от энергии фотонов и температуры. Поскольку CCD камера имела автоматическую регулировку чувствительности, коэффициент поглощения K вычислялся путем сравнения величины видеосигнала V от данной области образца с

величиной сигнала V_0 от области вне образца на том же видеокадре по простой формуле:

$$K = - \log(V/V_{0R}) / d \quad (2-1)$$

где d - толщина образца, а $V_{0R}=V_0 / (1-R)^2$, где R - коэффициент отражения образца, который оценивался по стандартной формуле $R=(n-1)^2 / (n+1)^2$ в предположении что показатель преломления образца n порядка 2.1 [104]. Данная формула не учитывает многократных отражений света от граней образца и зависимость коэффициента отражения от энергии. Поскольку мы работали в области достаточно большого поглощения (малого пропускания образца), поправки связанные с отражением света не могли существенно сказаться на измеряемой величине K и не было необходимости в более тщательном учете эффектов, связанных с отражением. К тому же, нас интересовало, в основном, изменение коэффициента поглощения, а не его абсолютная величина. Для измерения спектров поглощения в области больших коэффициентов поглощения вместо CCD-камеры для регистрации света использовался охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-62. При этом, для защиты от рассеянного света к образцу плотно прижималась большая непрозрачная маска с небольшим

отверстием, существенно меньшим размеров образца в плоскости маски. Для более точного измерения величины поглощения во всем исследуемом диапазоне использовались образцы разной толщины, выращенные в одной партии. Толщина образцов контролировалась по интерференционной картины в области прозрачности.

Глава 3. Пьезоспектроскопические и поляризационные исследования дислокаций

Дислокационные линии в кремнии и германии могут рассматриваться, как центры низкой симметрии, внедренные в решетку кубического кристалла, имеющего высокую симметрию. Это же самое относится к дефектам структуры самих дислокаций, которые, по-видимому, и определяют многие свойства дислокаций. Таким образом все многообразие дефектов дислокационной природы может быть классифицировано на основе симметрийных соображений. Учитывая сказанное, основную задачу исследований, изложенных в настоящей главе, можно сформулировать как определение принадлежности к дислокациям всех или некоторых центров излучательной рекомбинации в пластически деформированных кристаллах кремния.

Характерной особенностью таких центров является существование в решетке нескольких групп центров, отличающихся ориентацией, т. н. ориентационное вырождение. В [72, 105-107] был предложен метод исследования некубических центров, ориентированных вдоль направлений $<100>$, $<110>$ и $<111>$, путем исследования

влияния одноосной упругой деформации на спектры центров. Сущность этого метода состоит в разном смещении энергетических уровней у центров, по разному ориентированных по отношению к оси сжатия. В общем случае однородной деформации напряженное состояние кристалла описывается шестью компонентами тензора напряжений σ_{ik} : нормальные напряжения - $i=k$, и касательные напряжения - $i \neq k$. В линейном приближении для смещения уровней центров можно написать

$$\Delta = A_{xx}\sigma_{xx} + A_{yy}\sigma_{yy} + A_{zz}\sigma_{zz} + A_{xy}\sigma_{xy} + A_{xz}\sigma_{xz} + A_{yz}\sigma_{yz} \quad (3-1),$$

где A_{ik} - постоянные коэффициенты, определяемые структурой рассматриваемого центра и его взаимодействием с решеткой. В [107] показано, что в системе координат, совпадающей с кубическими осями кристалла, для ориентации оси центра N вдоль одной из осей симметрии (C_4 , C_3 или C_2) можно упростить выражение 3-1:

$$1. \quad N \parallel C_4, \quad \Delta^{(4)} = A_1^{(4)}\sigma_{xz} + A_2^{(4)}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (3-1a)$$

$$2. \quad N \parallel C_3, \quad \Delta^{(3)} = A_1^{(3)}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{xz}) + A_2^{(3)}(\sigma_{xy} + \sigma_{yz} + \sigma_{xz}) \quad (3-1\beta)$$

$$3. \quad N \parallel C_2, \quad \Delta^{(2)} = A_1^{(2)}\sigma_{xz} + A_2^{(2)}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) + A_3^{(2)}\sigma_{xy} \quad (3-1a).$$

Группы центров одинаковой симметрии, по разному ориентированных к оси деформации, будут испытывать разное смещение. Таким образом, общая картина расщепления может быть получена при расчете смещения для каждой из этих групп. Ниже приведена таблица, взятая из работы [107]. Таким образом, по числу и интенсивности компонент расщепления можно определить характер симметрии простых центров.

Ограничение этого метода в применении к дислокациям связано с отсутствием однородного распределения центров по возможным кристаллографическим направлениям. Этот факт не был учтен в работе [70]. С другой стороны, именно отсутствие однородного распределения центров по возможным ориентациям может использоваться как одно из оснований для отличия центров, принадлежащих дислокациям, от точечных центров в объеме кристалла, возникающих при движении дислокаций.

Для проведения этих измерений была сконструирована специальная вставка для оптического гелиевого криостата, которая позволяла создать однородную упругую деформацию в образце, величина которой не менялась при изменении температуры. Характерные размеры образцов составляли $1.5 \times 1.5 \times 8$ мм^3 . Для

приготовления образцов использовались образцы больших размеров ($10 \times 10 \times 40$ мм^3), вырезанных согласно схеме Рис. 2-3 для активации одной системы скольжения. После пластической деформации из этих образцов вырезались тонкие длинные бруски с ориентацией длинной оси вдоль направления упругой деформации.

Таблица 3-1. Характер расщепления центров с осью, направленной вдоль одной из осей симметрии при разных направлениях деформирующего напряжения [107].

Деформация	N C ₄			N C ₃			N C ₂		
	\sqrt{s}	m	$\delta^{(4)}$	\sqrt{s}	m	$\delta^{(3)}$	\sqrt{s}	m	$\delta^{(2)}$
$P \parallel C$	1	1	$A_1^{(4)}$	1 /	4	$A_1^{(3)}$	1 /	4	$A_2^{(2)}$
	0	2	$A_2^{(4)}$	$\sqrt{3}$			$\sqrt{2}$		$A_1^{(2)}$
$P \parallel C_3$	$1 / \sqrt{3}$	3	$1 / 3 A_1^{(4)}$	1	1	$A_1^{(3)}$ +	$\sqrt{2}$	3	$1 / 3 A_1^{(2)} + 2 / 3 A_2^{(2)}$
			$+ 2 / 3 A_2^{(4)}$	1 /		$A_2^{(3)}$	$/ 3$	3	$+ 1 / 3 A_3^{(2)}$
				3	3	$A_1^{(3)}$ -	0		$A_3^{(2)}$
						$1 / 3 A_2^{(3)}$			$1 / 3 A_1^{(2)} + 2 / 3 A_2^{(2)}$
									$A_3^{(2)}$
	$1 / \sqrt{2}$	2	$1 / 2 A_1^{(4)}$	$\sqrt{2}$	2	$A_1^{(3)}$ +	1	1	$A_2^{(2)}$ +
			$+ 1 / 2 A_2^{(4)}$	$/ 3$		$1 / 2 A_2^{(3)}$			$1 / 2 A_3^{(2)}$
			$A_2^{(4)}$	0	2	$A_1^{(3)}$ -	$1 / 2$	4	$1 / 2 A_1^{(2)} + 1 / 2 A_2^{(2)}$
						$1 / 2 A_2^{(3)}$	0	1	$A_2^{(2)}$ -
									$1 / 2 A_3^{(2)}$
Гидрост	$A_1^{(4)} + 2 A_2^{(4)}$			$3 A_1^{(3)}$			$A_1^{(2)} + 2 A_2^{(2)}$		

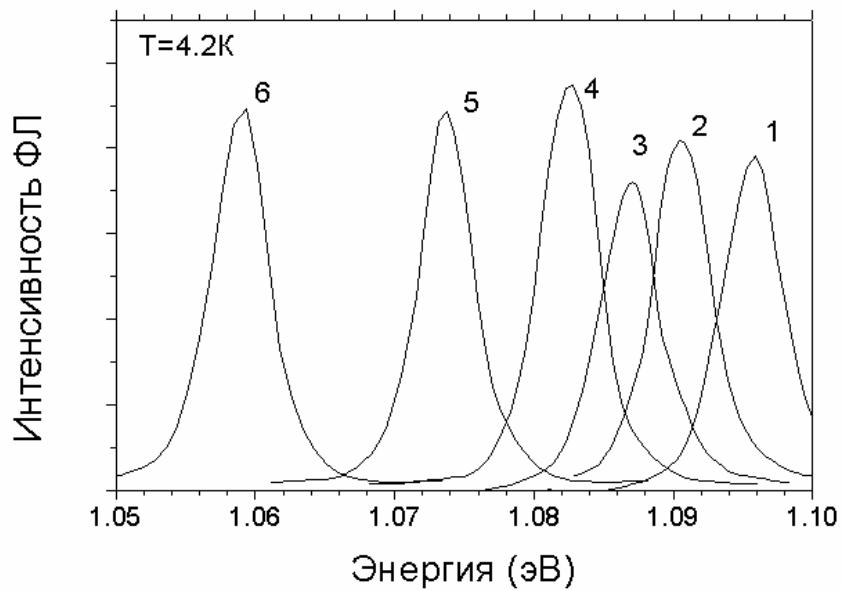


Рисунок 3-1. Сдвиг линии экситона с испусканием ТО фонона (ВЕ ТО) от величины одноосного напряжения, приложенного вдоль направления $[1\ 0\ \bar{1}]$.

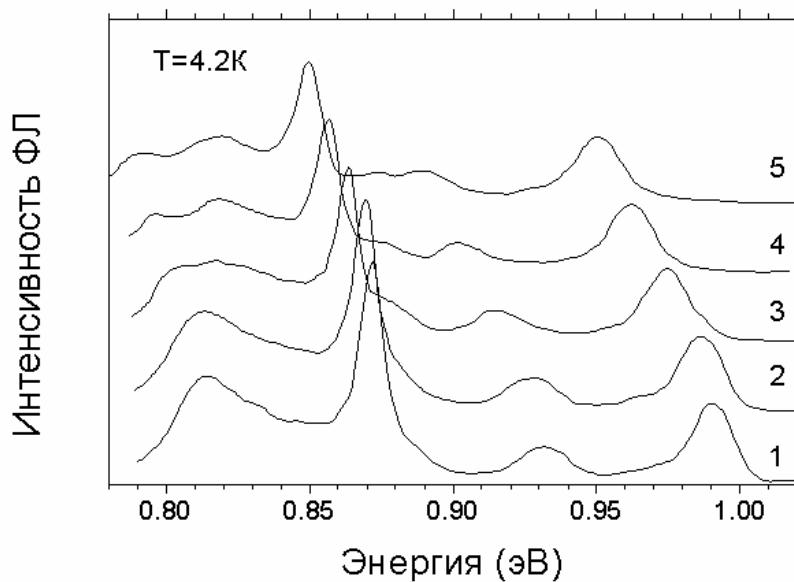


Рисунок 3-2. Зависимость спектра ДФЛ от величины одноосного напряжения, приложенного вдоль направления $[1\ 0\ \bar{1}]$.

На Рис. 3-1 показан сдвиг экситонной линии ВЕ НР в Si при приложении нагрузки вдоль оси $[1\ 0\ \bar{1}] \equiv b$ – вектор Бюргерса. Видно, что ширина и интенсивность экситонной линии слабо зависят от величины упругой деформации, что убедительно свидетельствует об однородности деформации. На Рис. 3-2 показана зависимость ДФЛ Si при одноосном сжатии вдоль того же направления $[1\ 0\ \bar{1}]$. Хорошо видно, что поведение линий Д3, Д4 и Д1, Д2 отличается. В то время, как линии Д3, Д4 только смещаются, линии Д1, Д2 смещаются и расщепляются на две компоненты. Как правило, были использованы несколько эквивалентных направлений упругой деформации, которые были незэквивалентны по отношению к направлению дислокационных линий и вектору Бюргерса. Кроме того, часть образцов была вырезана для деформации вдоль направлений, являющихся характерными для данной дислокационной структуры. Так, на Рис. 3-3 показана зависимость спектра ДФЛ от деформации вдоль направления $[121]$, являющегося перпендикулярным по отношению к вектору Бюргерса и лежащему в плоскости скольжения. В этом случае уже линии Д4, Д3 расщепляются, а линии Д1, Д2 слегка смещаются в длинноволновую сторону. Аналогичное поведение линий наблюдается для деформации вдоль

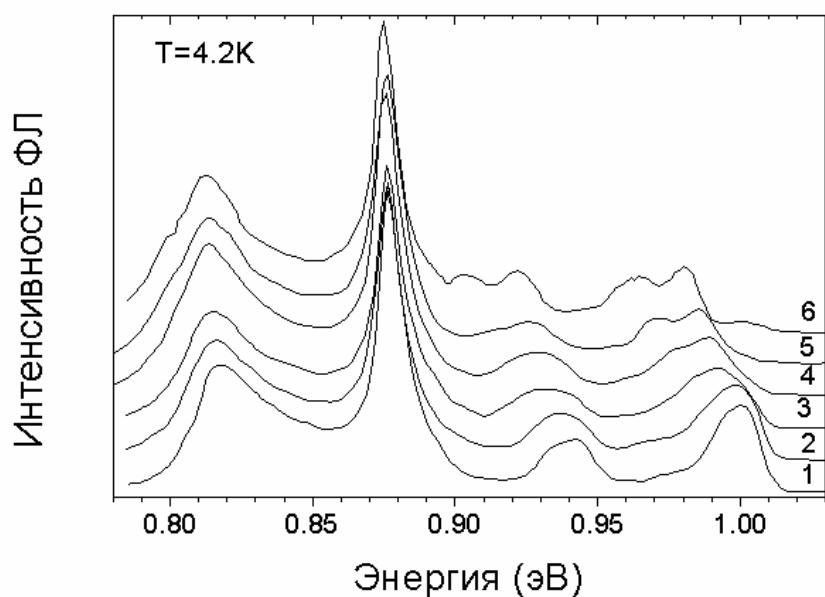


Рисунок 3-3. Зависимость спектра ДФЛ от величины одноосного напряжения, приложенного перпендикулярно направлению $\mathbf{b} - [1\ 0\ \bar{1}]$, в плоскости скольжения.

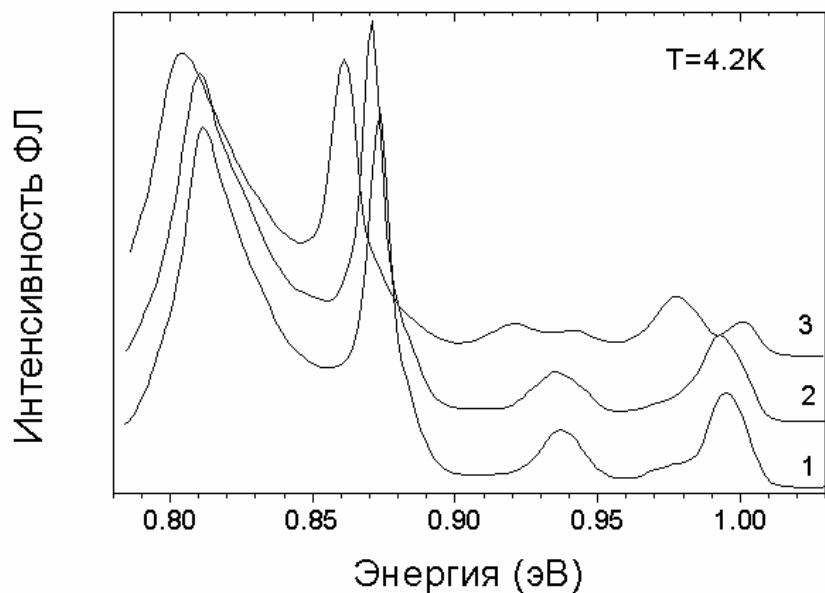


Рисунок 3-4. Зависимость спектра ДФЛ от величины одноосного напряжения, приложенного перпендикулярно плоскости скольжения – $(1\ \bar{1}\ 1)$.

направления $[1 \bar{1} 1]$, перпендикулярно плоскости скольжения Рис. 3-4. Нужно отметить, что измерение температурной зависимости интенсивности расщепленных компонент показало, что не наблюдается перекачки интенсивности из одной компоненты в другую. Это свидетельствует в пользу модели ориентационного вырождения, а не электронного. На Рис. 3-5 показаны сводные результаты по влиянию одноосного упругого сжатия на линии $D1 - D4$ при приложении давления вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

Под влиянием одноосного упругого напряжения линии ДФЛ расщепляются, что указывает на ориентационное вырождение соответствующих центров. По характеру расщепления центры объединяются в две группы: $D1, D2$ и $D3, D4$. Количество расщепленных компонент для линий $D1, D2$ составляет $2:2:1$ при приложении нагрузки вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$,

Таблица 1 Отношение интенсивностей расщепленных компонент линий $D1$ и $D2$ при различных направлениях одноосной упругой деформации.

Направление упругой деформации	Отношение интенсивностей расщепленных	Отношение интенсивностей расщепленных

	компонент д1'/д1"	компонент д2'/д2"
0 0 1	3 : 1	1 : 2
1 1 0	1 : 1	1 : 5
1 0 $\bar{1}$	1 : 1	1 : 10
1 0 1	1 : 1	1 : 10
1 1 2	--	2 : 1

что соответствует тетрагональной симметрии этих центров (Таблица 3-1). Исходя из этого вывода можно определить следующие значения пьезоспектроскопического тензора: $A_1^{(4)} = 12 \pm 2$ мэВ/ГПа и $A_2^{(4)} = 48 \pm 5$ мэВ/ГПа. Эти величины в пределах ошибки измерения совпадают с измеренными в работе [70]. Как видно из таблицы 3-2, соотношение интенсивностей расщепленных компонент д1', д1" и д2', д2" отличается между собой и не совпадает с расчетным для центров, равномерно распределенных по эквивалентным направлениям. Первое означает, что центры д1 и д2, несмотря на сходство симметрии, связаны с разными дислокационными конфигурациями. Анизотропное распределение центров в пространстве определяется, по-видимому, заданной анизотропией дислокационной структуры. Кроме того, в отличие от точечных центров, интенсивность расщепленных компонент зависит от

приложенной нагрузки. Аналогичное поведение линий наблюдалось в [74]. Наконец, величина отношения интенсивностей расщепленных компонент меняется от образца к образцу и, в значительной мере, зависит от степени релаксации дислокационной структуры. Все перечисленное означает, что дислокационные центры $\text{Д}1$ и $\text{Д}2$ являются тетрагональными центрами, т.е. их ось четвертого порядка совпадает с направлением $\langle 100 \rangle$ в образце, однако их поведение при приложении одноосной нагрузки не описывается теорией для точечных центров, равномерно распределенных по эквивалентным направлениям. Таким образом определена симметрия центров $\text{Д}1$ и $\text{Д}2$ и доказана их принадлежность к дислокациям. Линия $\text{Д}4$ расщепляется только при приложении нагрузки в направлении $\langle 111 \rangle$. Это согласуется с результатами работы [74], но противоречит данным, приведенным в [70]. Причиной такого расхождения может являться различие дислокационной структуры в образцах, исследуемых разными авторами. Главной причиной различия дислокационной структуры является разная степень релаксации дислокаций после окончания пластической деформации, которая определяется температурой деформации, скоростью охлаждения

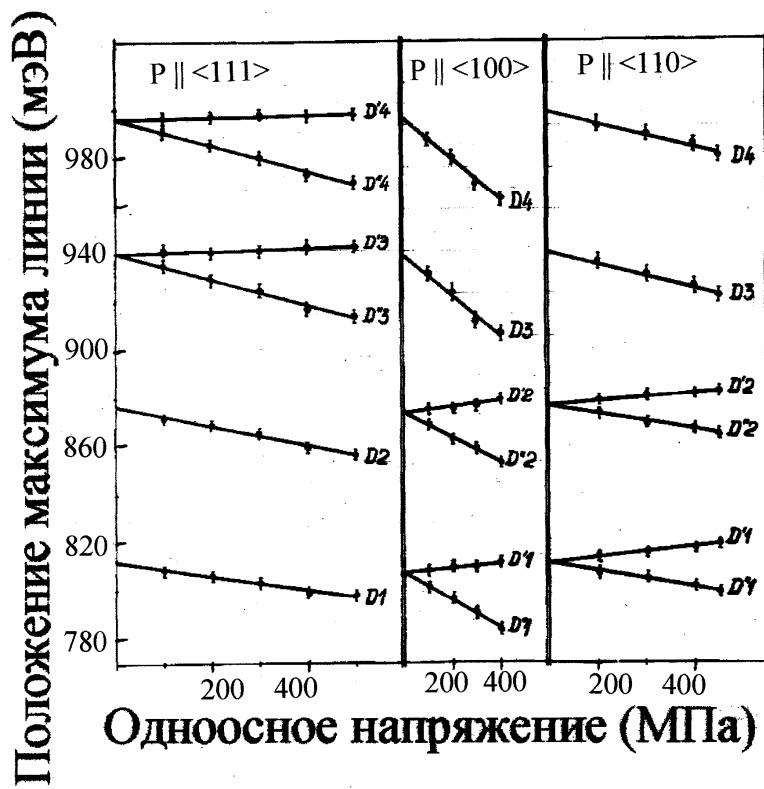


Рисунок 3-5. Сдвиг и расщепление линий D_1 – D_4 под влиянием одноосного упругого сжатия вдоль эквивалентных направлений $<111>$, $<100>$ и $<110>$.

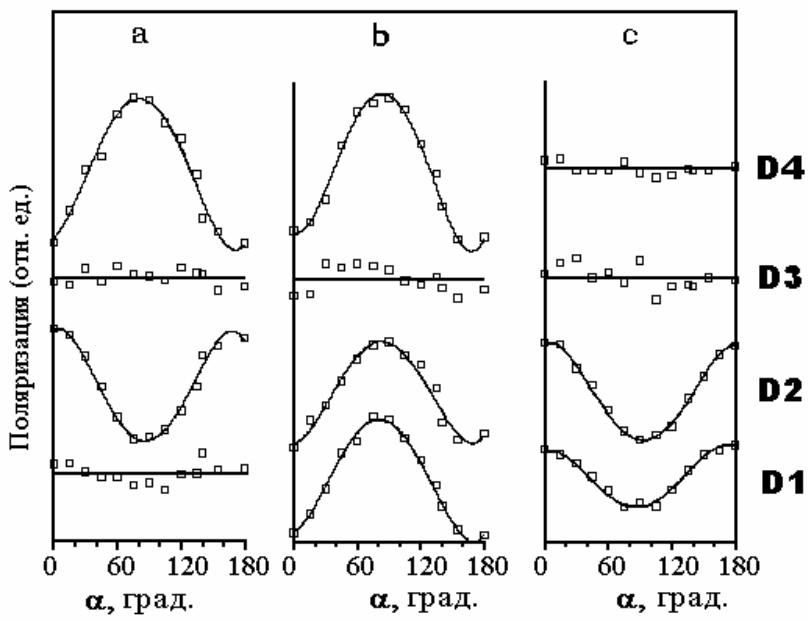


Рисунок 3-6. Угловая зависимость поляризации четырех линий дислокационной фотолюминесценции при прохождении света в направлениях: а) $[1\ 2\ 1]$, б) $[1\ -1\ 1]$ и в) $[10\ -1]$. По осям абсцисс, соответственно, отложен угол между направлением поляризации света E и направлениями $[1\ -1\ 1]$, $[1\ 2\ 1]$ и $[1\ -1\ 1]$.

образца и величиной нагрузки, под действием которой находится образец в процессе охлаждения. Характер сдвига и расщепления линии $\text{Д}4$ показывает, что соответствующий центр принадлежит к более низкой симметрии, чем центры $\text{Д}1$ и $\text{Д}2$.

Если пьезоспектроскопические измерения позволяют получить симметрийные свойства центров, то для понимания электронных свойств необходимо выполнить исследование поляризации излучения в разных линиях ДФЛ. На Рис. 3-6 показаны сводные данные по поляризации различных линий дислокационной фотолюминесценции. Для установления пространственной ориентации излучателей были выбраны три взаимно перпендикулярных направления распространения света через образец: а) вдоль вектора Бюргерса основной системы скольжения — $[1 \ 0 \ \bar{1}]$, б) перпендикулярно вектору Бюргерса в плоскости скольжения $[1 \ 2 \ 1]$, и перпендикулярно плоскости скольжения $[1 \ \bar{1} \ 1]$. Степень поляризации ϵ определялась из соотношения интенсивностей

$$\epsilon = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}), \quad (3-1)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} интенсивности ФЛ при двух перпендикулярных положениях поляризатора. Привязка к направлениям в образце указана в подписи к рисунку. Из рисунка хорошо видно, что

основные центры дислокационной люминесценции сильно отличаются по поляризации соответствующих линий. Этот факт хорошо согласуется с пьезоспектроскопическими измерениями и подтверждает их выводы.

Обобщая результаты этой работы, можно сказать, что суммарная поляризация линии $\text{Д}4$ имеет направление, совпадающее с вектором Бюргерса $[10\bar{1}]$. Учитывая, что фактически мы наблюдаем свечение на дислокационных линиях, расположенных в трех эквивалентных направлениях $\langle 110 \rangle$ (рис. 2-3), и два из них связаны с дислокациями, ответственными за $\text{Д}4$, наблюдаемая поляризация указывает вполне определенное протяжение волновой функции, связанное со смещением атомов в ядре дислокации. На первый взгляд, этот результат противоречит выводу работы [70] о преимущественной поляризации $\text{Д}4$ вдоль линий дислокаций. Однако, если принять во внимание, обсуждаемую в [70] концепцию о разном вкладе в ФЛ дислокационных линий, имеющих разную ориентацию по отношению к исследуемой поверхности образца, то это противоречие устраняется. Интересно отметить также, что вклад в ФЛ дают два типа дислокационных линий, расположенных в направлениях $[0\ 1\ 1]$ и $[1\ 1\ 0]$.

под углом 60° (см. также выводы гл. 5), поэтому наблюдаемая поляризация является суммарной. Это означает, что для индивидуальной дислокации вектор поляризации мог бы быть направлен перпендикулярно дислокационной линии. Этот вывод подтверждается измерением поляризации в образцах подвергнутых низкотемпературной деформации при высоких напряжениях (НТВН), которая нарушает симметрию величины расщепления (см. ниже, гл. 5). В этом случае направление суммарной поляризации отклоняется от направления вектора Бюргерса $[1\ 0\ \bar{1}]$, рисунок 3-7. Линия Д3 не проявляет заметной поляризации (Рис. 3-6) в образцах с равновесной дислокационной структурой, что, по-видимому связано с тем, что эта линия является фононной репликой от линии Д4 с испусканием поперечного оптического фона. Следовательно, мы должны предположить, что взаимодействие с фононом приводит к частичной потере поляризации. При нарушении равновесия в дислокационной структуре посредством НТВН возникает изменение электрон-фононного взаимодействия (Гл. 5), связанное с изменением протяженности прямолинейных дислокационных сегментов. Это приводит к изменению вклада различных дислокаций в поляризацию Д3 и появлению анизотропии поляризации в этой линии (Рис. 3-7).

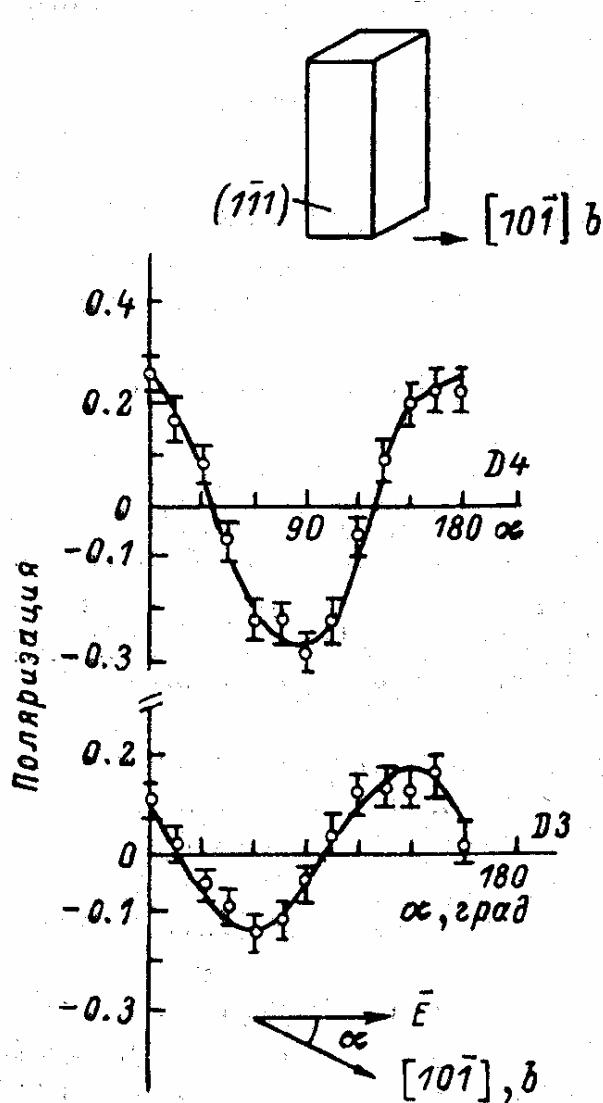


Рисунок 3-7 Угловая зависимость поляризации линий Д4 и Д3 в образце, прошедшем низкотемпературную стадию деформации.

Поляризационная зависимость линий Д1 и Д2 близка между собой и сильно отличается от Д4. Линии имеют суммарный вектор поляризации, лежащий в плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения $(1\bar{1}1)$ и проходящей через вектор Бюргерса $[10\bar{1}]$. При этом направление суммарного вектора поляризации несколько отличается для Д1 и Д2. Это наблюдение противоречит предположению, использованному в [70], о равномерном распределении соответствующих центров по эквивалентным

направлениям, и, наоборот, согласуется с данными работы [74], где было обнаружено разное отношение интенсивностей расщепленных компонент для линий D_1 и D_2 . Фактически, это означает, что центры рекомбинации D_1 и D_2 имеют определенную и совпадающую ориентацию в пространстве, но распределение центров по ограниченному числу эквивалентных направлений не является однородным и, более того, не является одинаковым для этих двух центров.

Основные выводы главы 3 заключаются в определении центров D_1 и D_2 , как центров тетрагональной симметрии, принадлежащих дислокационным линиям. Поскольку это означает точечный характер центров D_1 и D_2 , мы можем рассматривать их, как дефекты регулярной структуры на дислокационной линии. Напротив, линия D_4 проявляет свойства протяженного дефекта с низкой симметрией, что является дополнительным свидетельством связи этой линии с прямолинейными дислокационными сегментами.

Глава 4. Влияние примесей и образование кислородных комплексов вблизи дислокаций.

Дислокации, являясь многоуровневыми центрами, могут существенно менять свое состояние в зависимости от заряда, захваченного на дислокацию. Это явление особенно важно при исследовании электрических свойств и широко обсуждается в литературе. С точки зрения рекомбинационных свойств влияние легирующей примеси и связанное с этим зарядовое состояние дислокаций могло бы повлиять на сечения захвата при малом уровне возбуждения. Однако в литературе практически нет сведений по влиянию уровня легирования на ДФЛ. В частности, в работе [113] не было обнаружено заметного влияния концентрации легирующей примеси на параметры ДФЛ в Si, за исключением понижения интенсивности линий (особенно D_1 и D_2) при уровнях концентрации $P, n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В настоящей работе было обнаружено явление смещения линий тонкой структуры ДФЛ в Ge при переходе от материала n-типа к p-типу. На Рис. 4-1 показаны два спектра ДФЛ в Ge при умеренном уровне легирования разным типом примеси. Это измерение оказалось возможным благодаря чрезвычайно узким линиям в спектре ДФЛ специально обработанного Ge. Ниже, в гл. 5 будет

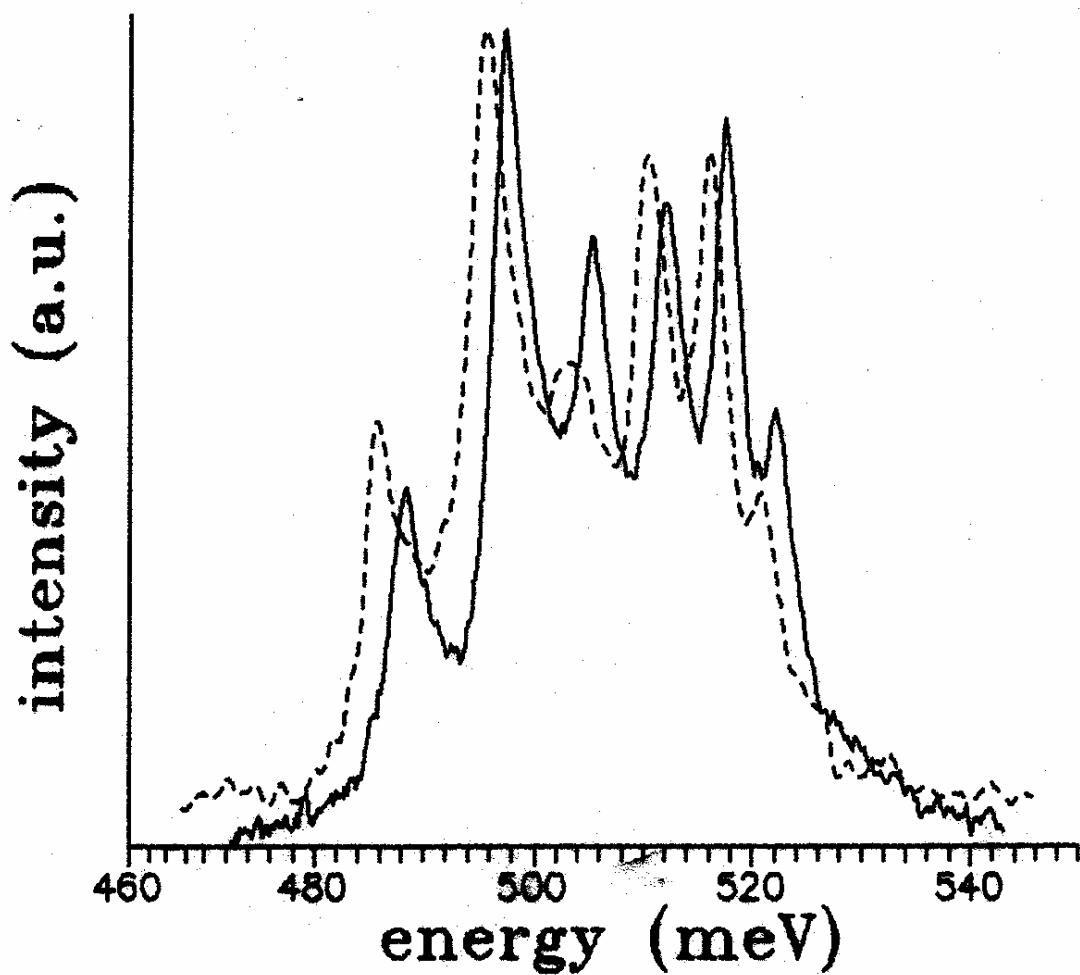


Рисунок 4-1. Различие в положении линий тонкой структуры в Ge в р-типе $p=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, пунктирная линия, и н-типе $n=2.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, сплошная линия.

обсуждаться модель рекомбинации на прямолинейных дислокационных сегментах. Здесь же можно отметить, что поскольку сдвиг линий отличается для разных линий спектра и увеличивается при переходе к длинноволновым линиям, можно предположить электростатический характер взаимодействия, так как длинноволновые линии связаны с малыми расщеплениями 60° дислокаций. Другой вариант влияния примесей связан с возможностью вхождения инородной примеси в состав излучающего центра.

В настоящей работе особое внимание уделено влиянию кислорода. В согласии с предыдущими данными было установлено, что при увеличении содержания кислорода (Cz Si) линии d_1 и d_2 уширяются, причем этот эффект сильнее для линии d_1 , у которой появляется длинноволновое крыло. Степень уширения зависит от степени деформации, температуры деформации и температуры отжига. Учитывая способность дислокаций к гетерированию было предположено, что причина уширения связана с образованием кислородных преципитатов около дислокаций. Это хорошо подтверждается уменьшением концентрации межузельного кислорода в образцах после деформации. На Рис. 4-2 показаны спектры ИК поглощения кремниевого образца до и после пластической деформации при 950°C .

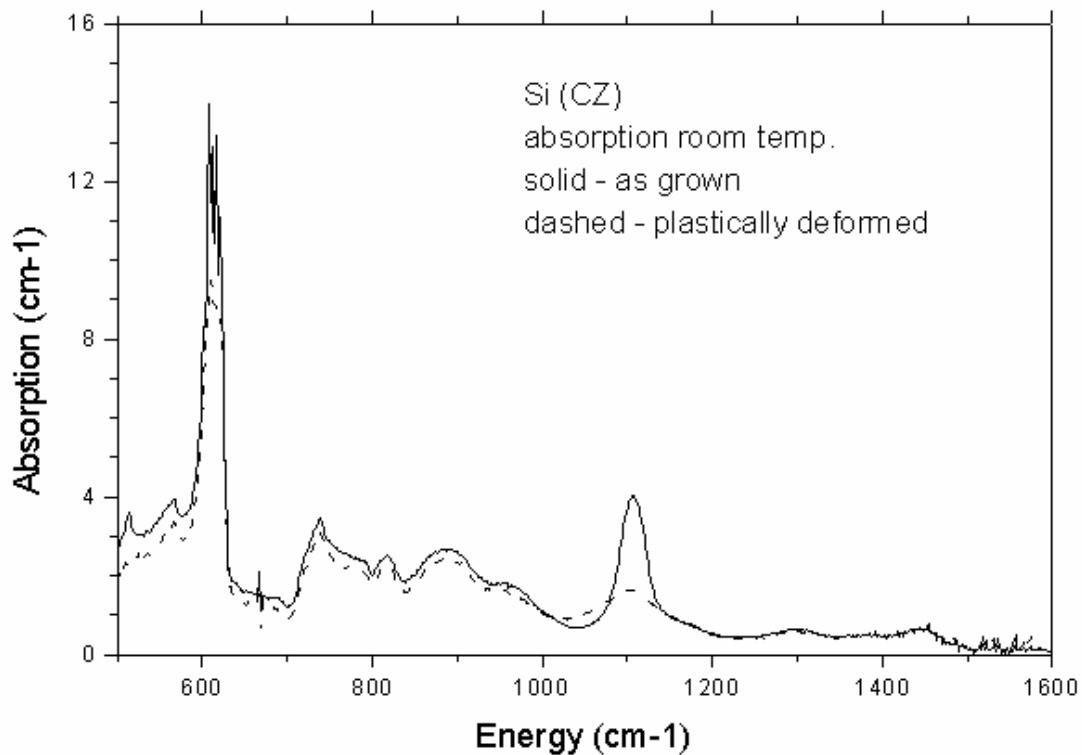


Рисунок 4-2. Изменение содержания межузельного кислорода O_i , определенного методом ИК поглощения при 290К. Калибровочный коэффициент $X = (3.14 \pm 0.09) \cdot 10^{17}$ атомов/см³.

Учитывая, что разница в пике кислородного поглощения при энергии 1107см^{-1} составляет 2.3см^{-1} и принимая калибровочный множитель [108] равным $3.14 * 10^{17}\text{см}^{-3}$ получим, что концентрация атомов O_i уменьшилась примерно на $7 * 10^{17}\text{см}^{-3}$. Принимая для оценки плотность дислокаций 10^9см^{-2} получим, что средняя концентрация кислорода вблизи дислокации составляет $7 * 10^8\text{см}^{-1}$. Это, разумеется, оценка по максимуму, так как известно, что дислокации при своем движении через решетку не только собирают кислород, но и периодически отрываются от кислородной атмосферы, оставляя позади себя цепочки преципитатов, которые также являются центрами конденсации кислорода. Таким образом, в результате пластической деформации образуются кластеры кислорода как на дислокациях, так и в объеме. Оказалось, что линия Д4 менее подвержена влиянию кислорода. Поскольку эта линия связана с прямолинейными сегментами дислокаций, можно полагать, что кислород собирается, главным образом, около дислокационных дефектов, ответственных за линии Д1 и Д2. Действительно, длинноволновые линии ДФЛ в кремнии оказались наиболее чувствительными к концентрации кислорода. На Рис. 4-3 показано отличие спектров ДФЛ в области линий Д1 и Д2. Основное отличие спектров заключается в

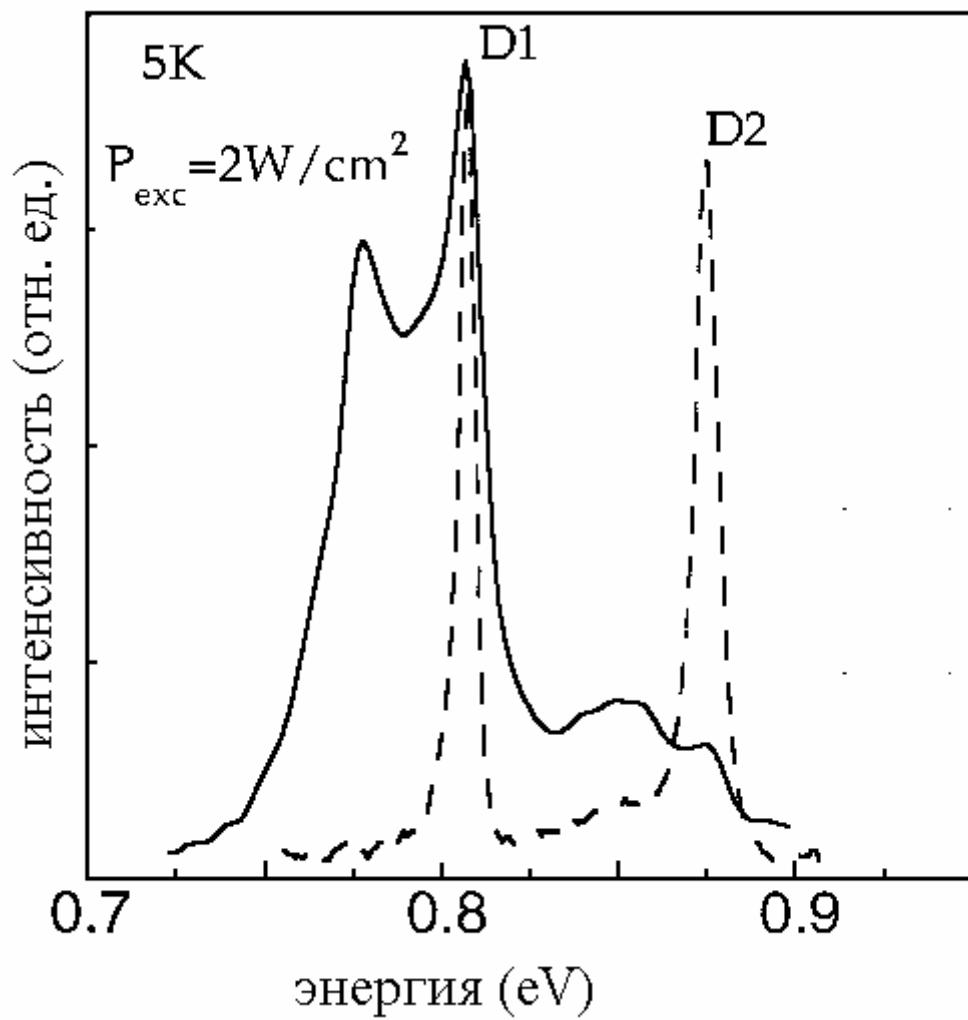


Рисунок 4-3. Различие в спектрах ФЛ “чистых” дислокаций – пунктирная кривая и “загрязненных” дислокаций – сплошная кривая.

появлении широкой бесструктурной части ДФЛ и некотором уменьшении интенсивности первоначальных линий д1 и д2 в результате декорирования дислокаций. Поскольку в процессе длительных отжигов, при которых происходит осаждение примесей на дислокацию, возможны некоторые изменения в структуре самих дислокаций, которые также могут приводить к изменениям ДФЛ, было бы интересно проверить обратный процесс: испарение примесей с дислокации. Это было достигнуто при исследовании влияния закалки деформированных образцов на спектры ДФЛ. В работе [109] было установлено, что температурная зависимость стартовых напряжений дислокаций в кремнии имеет излом в районе 1100°C , который интерпретировался авторами, как отрыв дислокации от кислородной атмосферы. На Рис. 4-4 показана зависимость спектров ДФЛ от температуры закалки. Видно, что начиная с закалки от 1000°C линии д1 и д2 становятся относительно узкими, в частности резко уменьшается длинноволновое крыло линии д1. Таким образом, можно принять предположение о влиянии кислородных кластеров на распределение интенсивности в длинноволновой части ДФЛ. При низкой концентрации кислорода (FZ Si) его влияние сказывается только при длительных

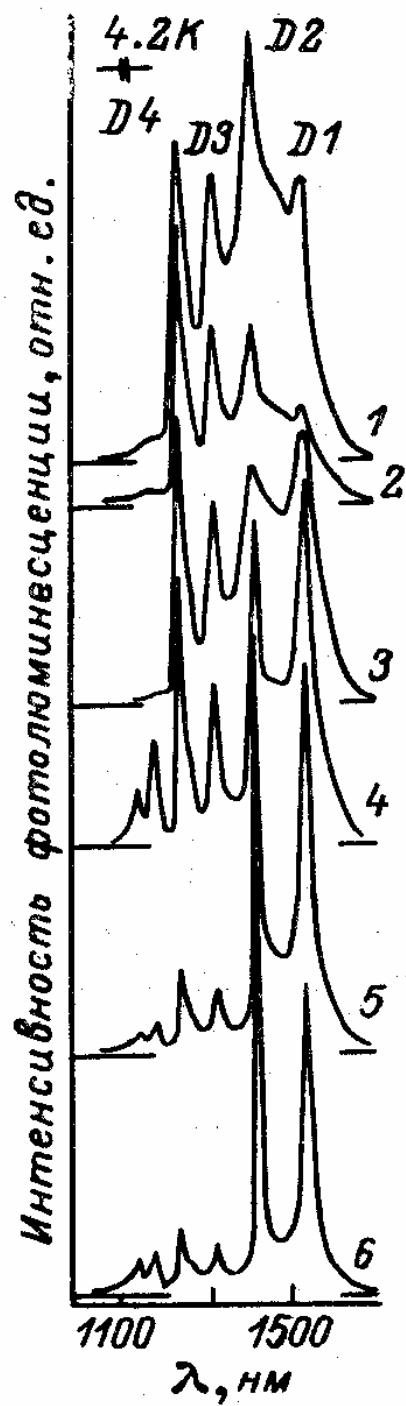


Рисунок 4-4. Зависимость спектров ДФЛ от температуры закалки. 1- спектр образца, деформированного при температуре 650°C , температура закалки, $^{\circ}\text{C}$, 2 - 800, 3 - 900, 4 - 1000, 5 - 1100, 6 - 1200, $N_D \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$.

термических процедурах в области высоких температур. Это можно объяснить следующим образом. Учитывая, что кислород собирается на дислокациях уже в процессе их движения через решетку и уменьшает их подвижность, можно полагать, что по мере пластической деформации относительное число декорированных дислокаций будет увеличиваться. В спектре фотолюминесценции при этом возникает дополнительная полоса излучения с длинноволновой стороны от $\Delta 1$ Рис. 4-5. Было обнаружено, что даже в результате низкотемпературного отжига деформированных образцов при температуре 450°C , при которой сами дислокации, введенные при существенно более высоких температурах ($900-1000^{\circ}\text{C}$), уже не должны меняться, происходит заметное усиление полосы 0.778 эВ Рис. 4-6. Кроме того, в n-типе линия, как правило, была сильнее по отношению к традиционной ДФЛ, чем в p-типе. Зависимость распределения интенсивности в области линий $\Delta 1$ и $\Delta 2$ от типа и концентрации легирующей примеси показана на Рис. 4-6. Известно, что при температуре 450°C происходит эффективное образование кислородных комплексов, получивших название термодоноров (ТД). С другой стороны, аналогичное образование ТД в бездислокационном кристалле не приводило к

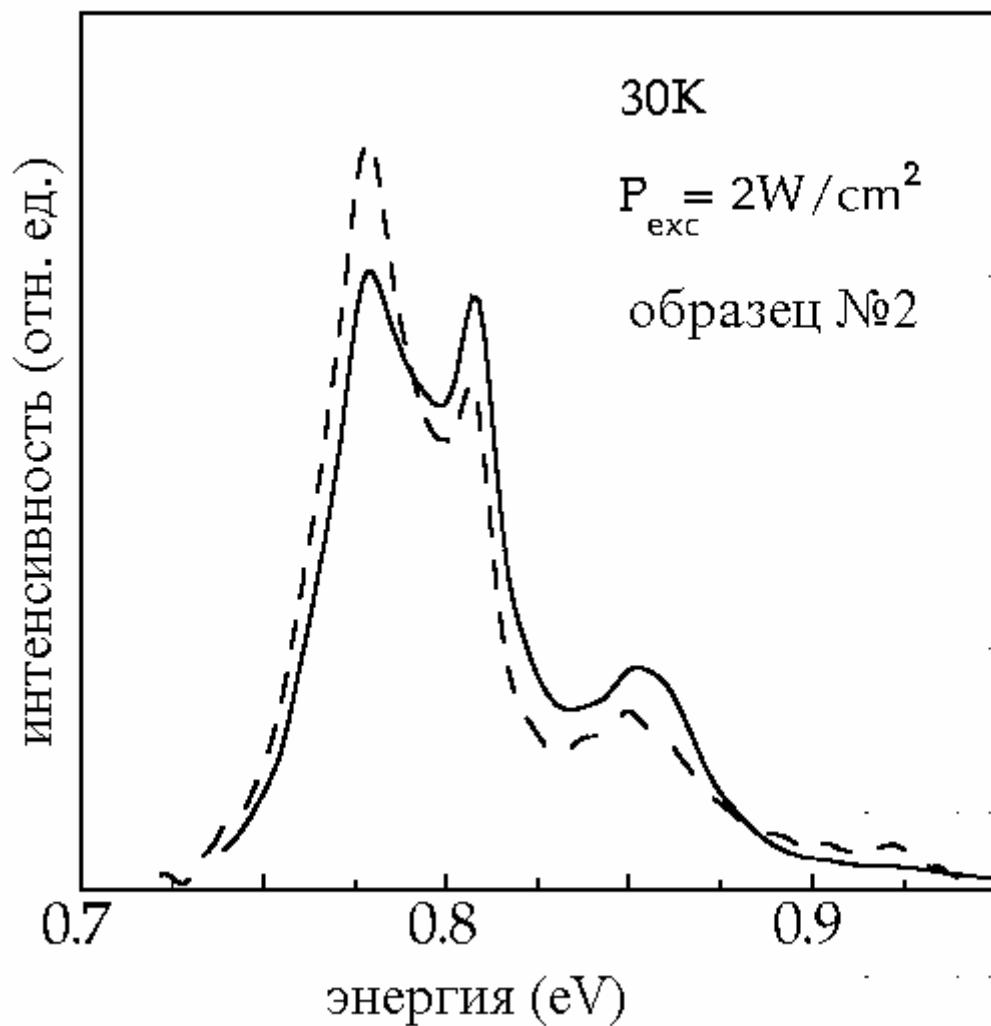


Рисунок 4-5. Влияние добавочной генерации термодоноров на ДФЛ. Сплошная кривая – после деформации, пунктирная – после отжига в течение 66 часов при 450°C.

появлению полосы 0.778 эВ. Таким образом, для возникновения этой полосы необходимо как присутствие дислокаций в кристалле, так и ТД, т.е. соответствующие электронные переходы включают одновременно уровни ТД и некоторое дислокационное состояние.

В принципе, образование ТД в кристаллах FZ Si маловероятно, поскольку скорость их генерации пропорциональна $[\text{O}_i]^4$ [110]. Однако, принимая во внимание повышенную концентрацию кислорода вблизи дислокации, можно допустить, что в локальной окрестности дислокаций такой процесс идет. Действительно, об образовании донорных центров, расположенных вблизи дислокаций сообщалось еще в 1978 году [111, 112].

На рисунке 4-7 показана температурная зависимость излучения в этой области. Объяснение этого эксперимента заключается в том, что в рекомбинации D_1 и 0.778 эВ участвует общий глубокий уровень, принадлежащий дислокации и находящийся в нижней части запрещенной зоны. В этом случае две линии отличаются глубиной верхнего состояния вблизи края зоны проводимости, причем уровень термодоноров E_{td} находится глубже, чем собственное мелкое состояние дислокации D_{1c} . При низкой температуре конкуренция двух верхних состояний определяется

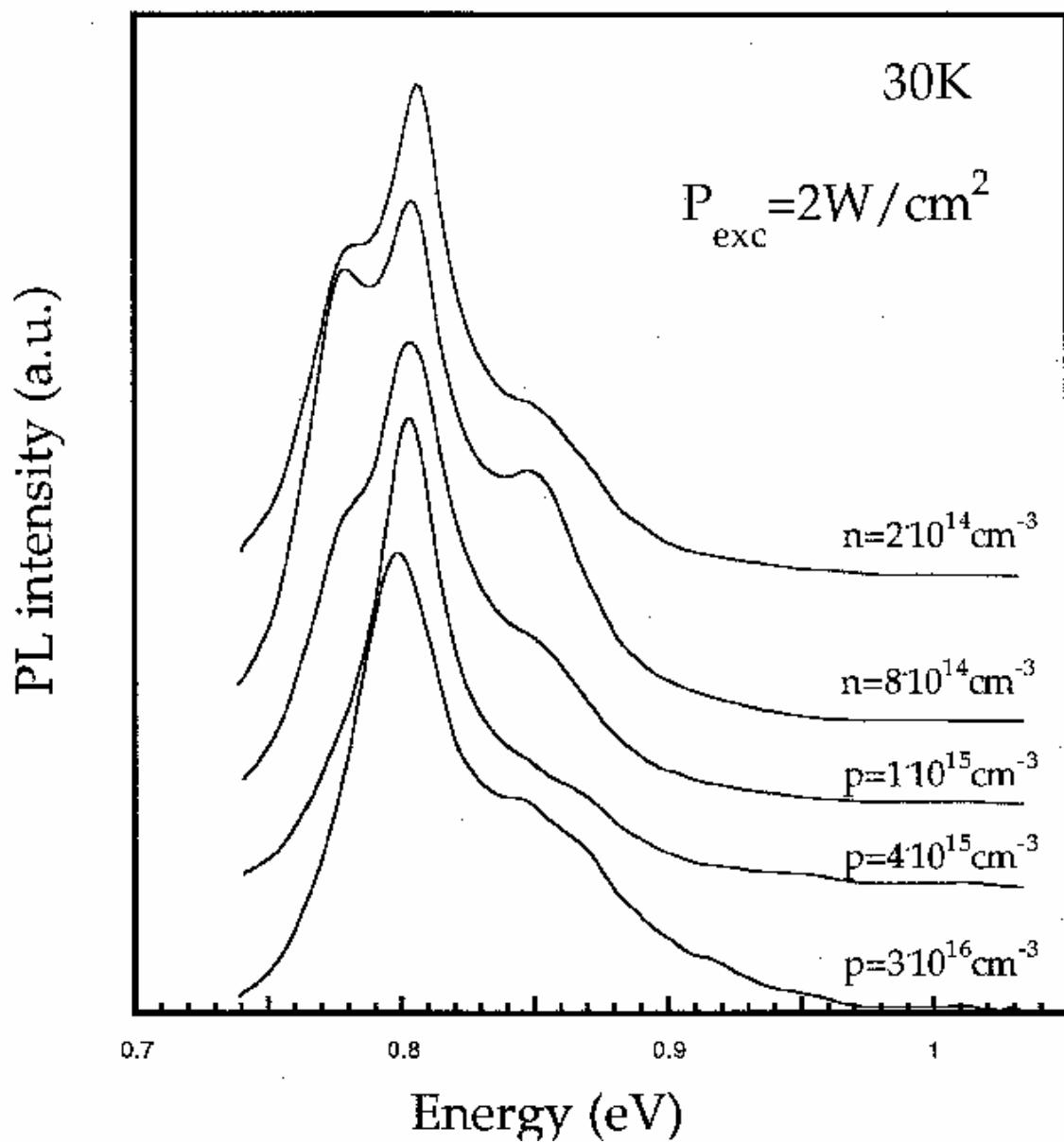


Рисунок 4-6. Зависимость спектров ДФЛ от типа и концентрации легирующей примеси. Спектры нормированы на интегральную интенсивность.

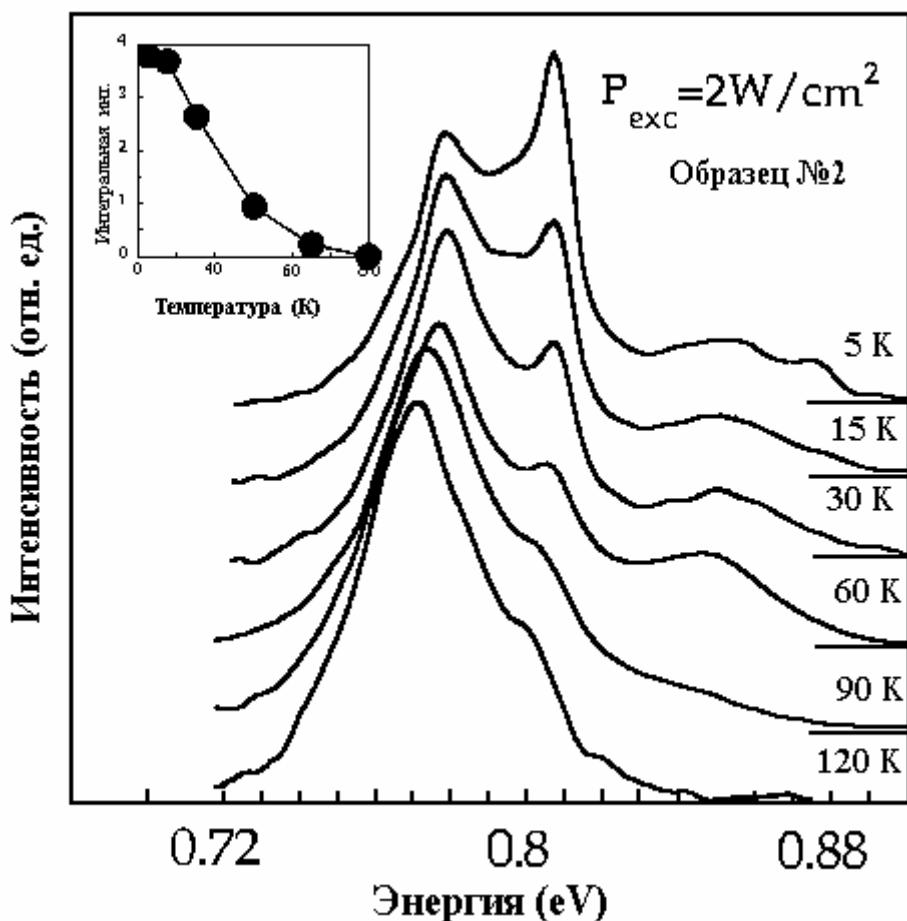


Рисунок 4-7. Температурная зависимость ДФЛ образца, полученного после генерации термодоноров при отжиге 450°C. Спектры нормированы по отношению к интегральной интенсивности . На вставке показана температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ

сечением захвата и концентрацией соответствующих центров, а при повышении температуры из-за эффективной ионизации мелкого дислокационного состояния $D1_c$ выживает только глубокое состояние $E_{\text{тд}}$. Очевидно, что проверкой этого предположения могло бы быть «выключение» дополнительного канала рекомбинации и

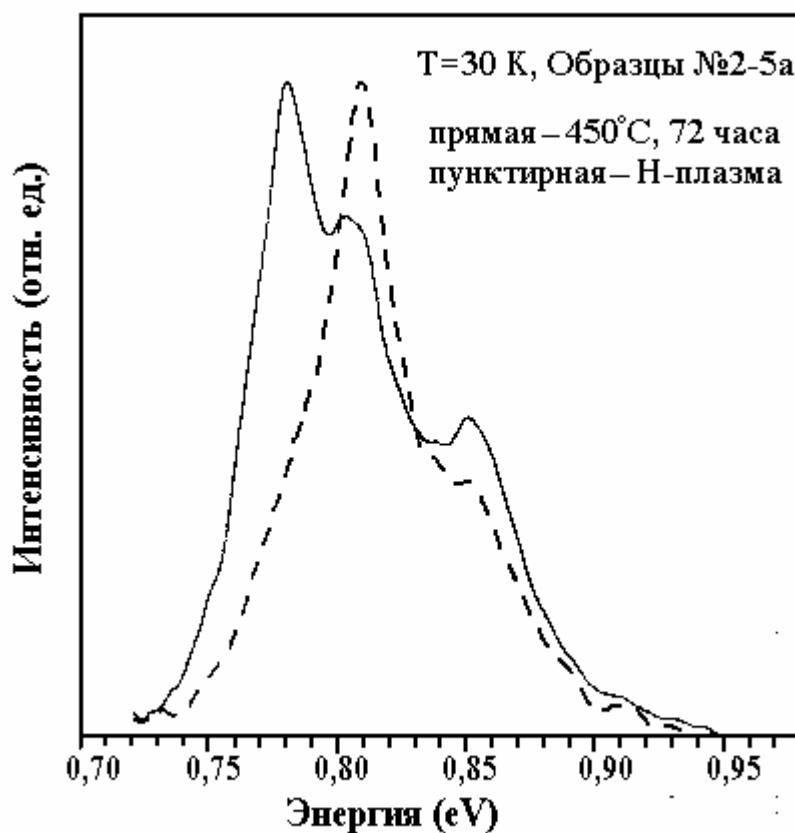


Рисунок 4-8. Пассивация термодоноров водородной плазмой в течении 90 мин. при 220°С.

восстановление рекомбинационного потока через дислокационные состояния. Оказалось, что такой эксперимент возможен в связи с эффективной пассивацией термодоноров водородом. На рисунке 4-8 показан результат пассивации в водородной плазме в течение 90 мин. при 220°С. Хорошо видно, что интенсивность линии 0.778 эВ падает, а относительная интенсивность D1 возрастает. Отжиг пассивированного образца при 500°С

восстанавливает исходное распределение интенсивности. Таким образом участие кислородных термодоноров в длинноволновой полосе излучения представляется весьма вероятным. С другой стороны, чтобы объяснить энергетический сдвиг ≈ 30 мэВ полосы 0.778 эВ от линии Д1 при глубине залегания термодоноров $\approx 60 \div 70$ мэВ, мы должны предположить, что верхний уровень центра Д1 ($D1_c$) должен находиться на глубине порядка $30 \div 40$ мэВ от дна зоны проводимости. Это, однако, противоречит температурной зависимости гашения линии Д1, в которой не наблюдается такой энергии активации. Учитывая, что вероятность участия ТД в рассматриваемой рекомбинации подтверждается несколькими экспериментами, необходимо найти механизм рекомбинации, обеспечивающий наблюдаемый сдвиг. Единственным механизмом, удовлетворяющим этому условию, является модель донорно - акцепторной рекомбинации, в которой энергия начального и конечного состояния процесса рекомбинации отличается дополнительным кулоновским членом, описывающим взаимодействие положительного донора с отрицательным акцептором. Энергия фотона при таком переходе будет

$$E(R) = E_g - (E_a + E_d) + e^2/\epsilon R - E_{\text{phonon}} \quad (4-1)$$

С другой стороны, если принять модель с участием ТД в рекомбинации, можно было бы ожидать обратного процесса перекачки интенсивности ДФЛ в линию Д1 при исключении ТД из процесса рекомбинации. Как оказалось, эта ситуация реализуется при пассивации ТД водородом [113-115]. На рисунке 4-8 видно, что в результате насыщения поверхности образца водородом, наблюдается практически полное гашение линии 0.778 эВ. Таким образом модель донорно-акцепторной рекомбинации представляется весьма вероятной и, что весьма важно, сравнивая экспериментальные данные с теоретическими расчетами, можно независимо определить энергетическое положение уровня дислокационного акцептора. О наблюдение спектров люминесценции и кинетики рекомбинации, связанной с переходом электронов между мелкими донорами и акцепторами сообщалось ранее для нескольких полупроводников [116]. Люминесценция, связанная с таким типом рекомбинации состоит из дискретных линий и (или) сплошных полос, и может сопровождаться переходами с участием фононов в зависимости от зонной структуры и природы примесей. Для непрямых полупроводников [117, 118] скорость излучательной рекомбинации С(R) для донорно-

акцепторной пары с изотропными волновыми функциями дается выражением

$$C(R) = C_0 \exp(-2R/b) \quad (4-2)$$

где C_0 константа скорости, а b наименьший из Боровских радиусов двух центров. Вообще говоря, R принимает дискретные значения, распределение которых зависит от положения донора и акцептора. Однако в нашем случае невозможно определить эти дискретные положения, так как нам неизвестна пространственная конфигурация ни ТД ни дислокационного акцептора. Поэтому ограничимся непрерывным распределением по R . В этом случае интенсивность излучения на единицу интервала энергии будет

$$I(E) = \text{Const} \cdot E^{-4} \exp(-2e^2 / \epsilon b E) \quad (4-3)$$

Если принять $b=2.6$ нм и $E_g - (E_d + E_a) = 0.73$ эВ, то расчетный спектр ложится точно на экспериментальную кривую (рис. 4-9).

Учитывая, что ширина непрямой запрещенной зоны в кремнии составляет 1.16 эВ, мы можем определить сумму энергий ионизации $(E_d + E_a) = 0.43$ эВ, т.е. для энергии дислокационного акцептора D_{1v} получаем положение 0.36 эВ выше потолка валентной зоны. Разумеется это значение можно рассматривать лишь как оценочное, учитывая

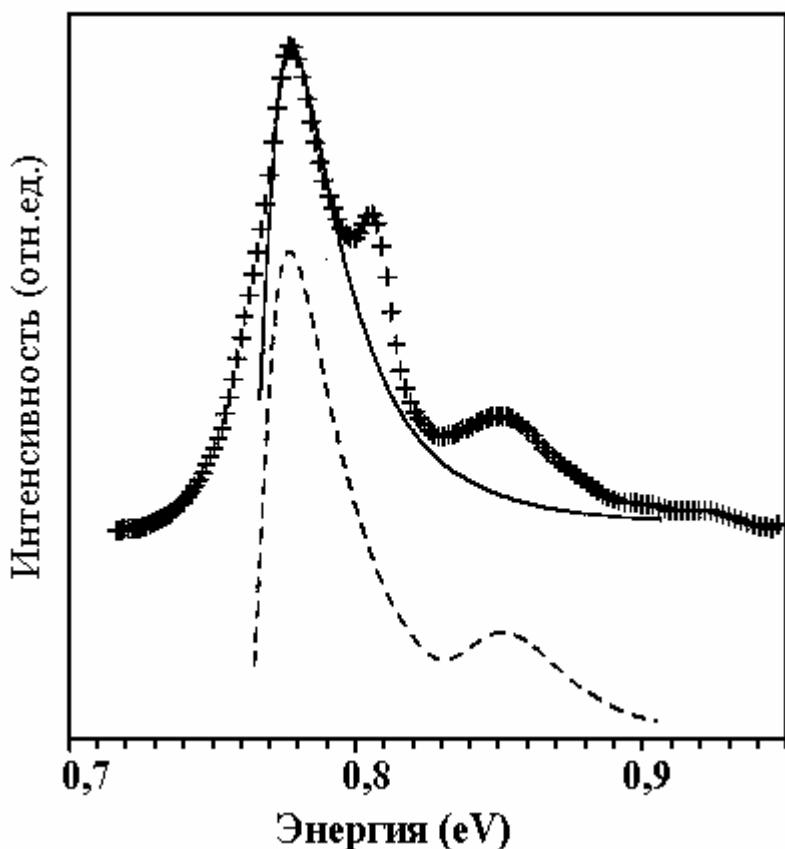


Рисунок 4-9. Подгонка экспериментальных спектров в модели рекомбинации с участием донорно - акцепторных пар, где в качестве доноров выступают ТД, а в качестве акцепторов - дислокационные акцепторы

незнание точных волновых функций ТД и дислокационного акцептора, а также, строго говоря, зарядового состояния дислокационного акцептора. Поэтому, несмотря на приблизительный характер расчета, согласие с экспериментом можно считать довольно хорошим.

В заключение, вернемся к роли водорода в ДФЛ. В нескольких публикациях, посвященных водороду сообщаются противоречивые данные о влиянии

водорода на ДФЛ. В нашей работе [119] обнаружено относительное уменьшение $\Delta 1$ и $\Delta 2$ после имплантации водорода и последующего отжига при 350°C . Наоборот, Гвиннер [69] наблюдал увеличение интенсивности линии $\Delta 2$ после пассивации в водородной плазме при 300°C , в то время как линия $\Delta 1$ осталась без изменения. Аналогичная обработка в Н-плазме, проведенная в [70] не выявила заметного изменения интенсивности Δ линий. Совершенно другой результат был получен в работе [71], где было обнаружено гашение линий $\Delta 1$ и $\Delta 2$ при температуре пассивации в диапазоне $500 - 300^{\circ}\text{C}$, причем линия $\Delta 1$ гасилась сильнее. При температуре пассивации 200°C эффект гашения линий $\Delta 1$ и $\Delta 2$ был несколько слабее, но в n-типе возникала дополнительная полоса в районе 0.97 эВ. Наконец, мы использовали пассивацию в водородной плазме при температуре 250°C в течение 2x-3x часов с целью пассивации безызлучательных каналов рекомбинации [120]. Глубина проникновения водорода в этом случае может достигать $10-100 \mu$ [121]. При этом наряду с общим увеличением интенсивности ДФЛ наблюдалось сильное уменьшение интенсивности в полосе 0.778 эВ, которое интерпретировалось как пассивация ТД (рис. 4-8). По-видимому

причина столь противоречивых результатов заключается как в несколько отличающихся условиях пассивации, так и в сильно отличающейся дислокационной структуре. В этом смысле результаты пассивации образцов в сходных условиях и продеформированных приблизительно одинаково [69, 120], имеют минимальные расхождения. Очевидно, что при низкотемпературной деформации, как это делалось для измерения спектров ДЛТС и ЭПР, возможна генерация неконтролируемого количества собственных точечных дефектов, которые взаимодействуя с имеющимися примесями дадут непредсказуемый результат. Очевидно, что часть этих центров может пассивироваться водородом и приводить к перераспределению интенсивности в спектрах ДФЛ.

Глава 5. Одномерные свойства дислокаций

5.1 Линии люминесценции, связанные с прямолинейными сегментами дислокаций и модель рекомбинации.

Как было отмечено выше, спектры ДФЛ в германии и кремнии оказались чрезвычайно чувствительны к морфологии дислокаций, что само по себе указывает на тесную связь этого излучения с ядром дислокаций. На Рис. 5-1 показаны спектры ДФЛ кремния в области линий Д3, Д4 после одинаковой пластической деформации при 1000°C , но разной процедуры окончания деформации. Кривая 1 соответствует образцу, который после окончания деформации охлаждался без нагрузки. Таким образом, дислокации, которые под действием динамической нагрузки были расщеплены неравновесным образом, (см. гл. 1) релаксировали к своему равновесному значению. Пунктирные линии под кривой 1 показывают разложение спектра на гауссианы, свидетельствующие о том, что фактически коротковолновая часть ДФЛ в Si представляет собой безфононную линию Д4 НР и две линии, связанные с одновременным испусканием

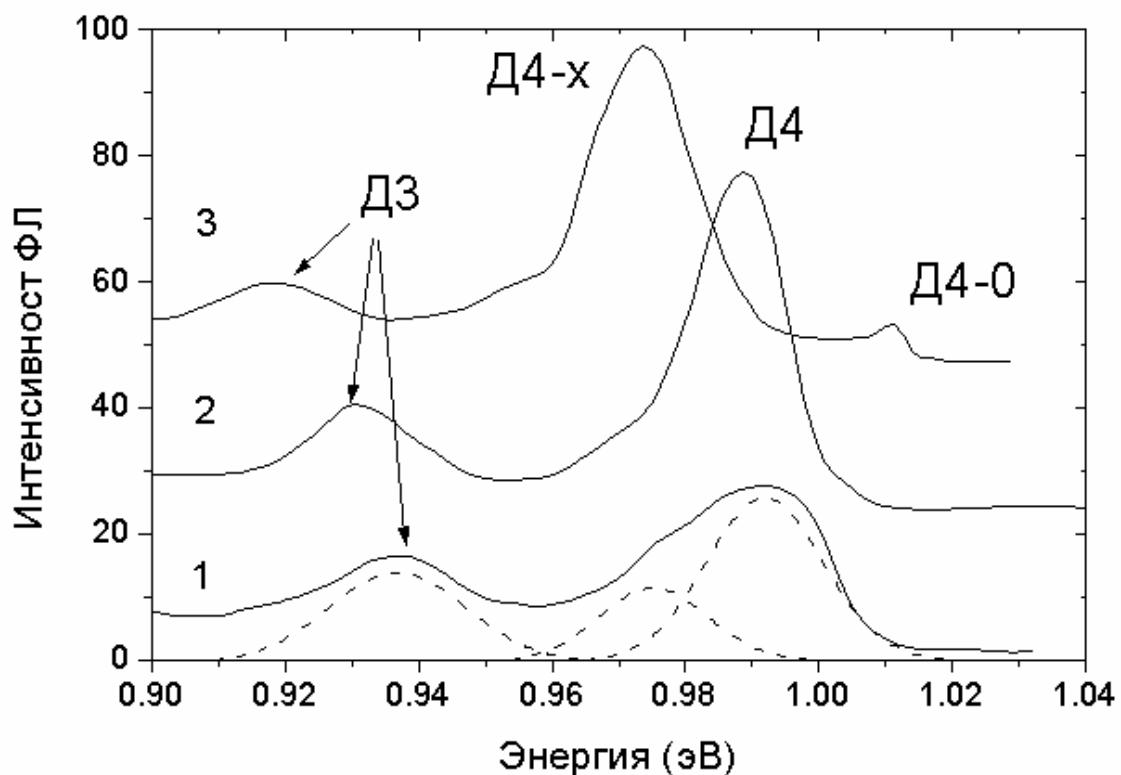


Рисунок 5-1. Зависимость спектров ФЛ от условий деформации. 1- 1000°C , 2- 1000°C и охлаждение под нагрузкой, 3- $1000^{\circ}\text{C}/400^{\circ}\text{C}$. Пунктирные кривые показывают разложение линии 1 на гауссианы, являющиеся, соответственно, безфононной линией NP, TA и TO фононными репликами

поперечного акустического фонона с энергией 17 мэВ Д4 ТА и поперечного оптического фонона с энергией 58 мэВ Д4 ТО. Кривая 2 получена после охлаждения образца под нагрузкой, достигнутой к моменту окончания деформации. Основные изменения в спектре связаны с увеличением отношения интенсивностей между безфононной линией и фононными репликами и небольшому (≈ 5 мэВ)

смещению всех линий в сторону меньших энергий. Наконец, кривая 3 получена после т.н. двухстадийной деформации, когда после деформации при 1000°C образец охлаждался под нагрузкой до 400°C , после чего нагрузка увеличивалась в несколько раз и образец охлаждался до комнатной температуры под новой нагрузкой. Как показано на Рис.1-5, в этом случае величина равновесного расщепления двух типов 60° дислокаций, отличающихся порядком следования частичных дислокаций, меняется в разные стороны. Соответственно в спектре ДФЛ вместо одной линии Д4 НР появляются две линии, обозначенные на Рис.5-1 как Д4-0 и Д4-х. В предыдущих главах уже говорилось о связи линии Д4 с рекомбинацией на прямолинейных дислокационных сегментах. Теперь мы видим, что энергия перехода зависит от величины расщепления 60° дислокаций. Очевидно, что поскольку полученное расщепление дислокаций является неравновесным, оно должно релаксировать к равновесному значению. На Рис.5-2 показано смещение линии Д4-х при изохронном отжиге. Как видно из рисунка, при температуре около 270°C происходит резкий возврат линии Д4-х к равновесному положению, что означает возврат величины расщепления к равновесному значению. На вставке Рис.5-2 показаны начальное (2) и

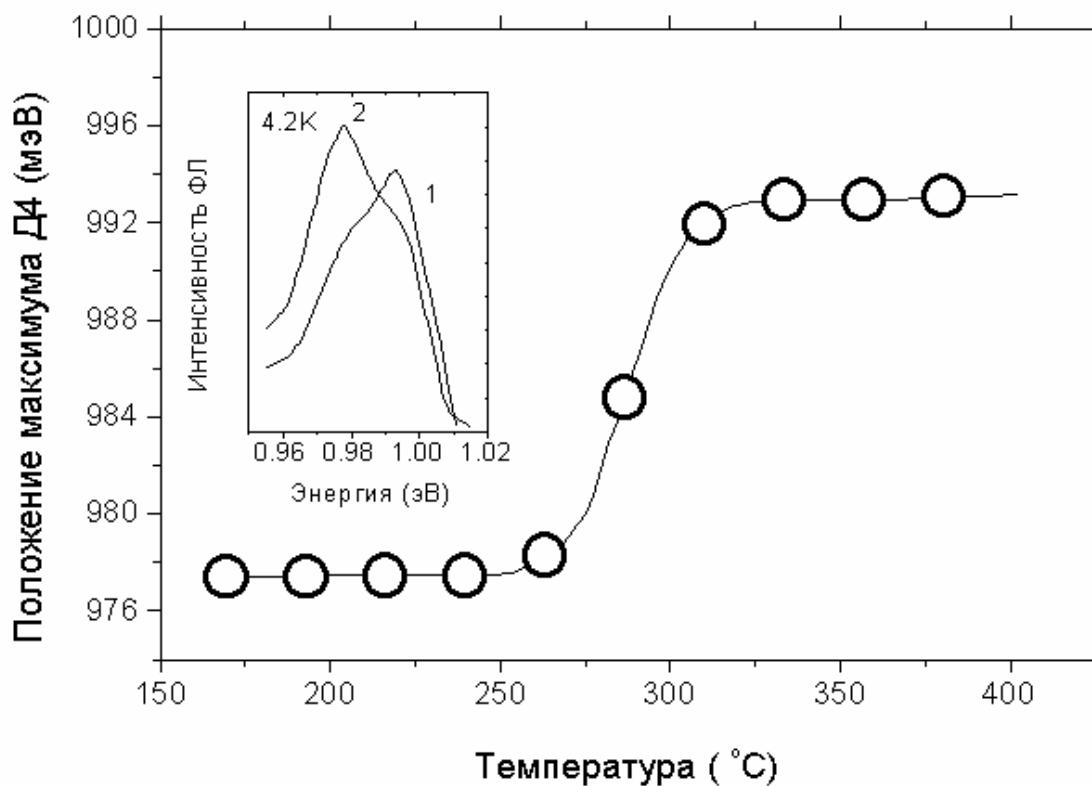


Рисунок 5-2. Восстановление исходной линии Д4 в результате релаксации неравновесной дислокационной структуры при изохронном отжиге. На вставке показана структура линии для разной структуры дислокаций: 1 – равновесная структура, 2 – неравновесная структура.

конечное (1) положение линии Д4. Видно также, что линия Д4-х имеет неразрешенную структуру (2). Важно отметить, что при возврате в равновесное положение линия Д4-х проходит через некоторые фиксированные положения, которые не зависят от начальных условий. Для детального определения изменения распределения интенсивности в спектрах ДФЛ при релаксации

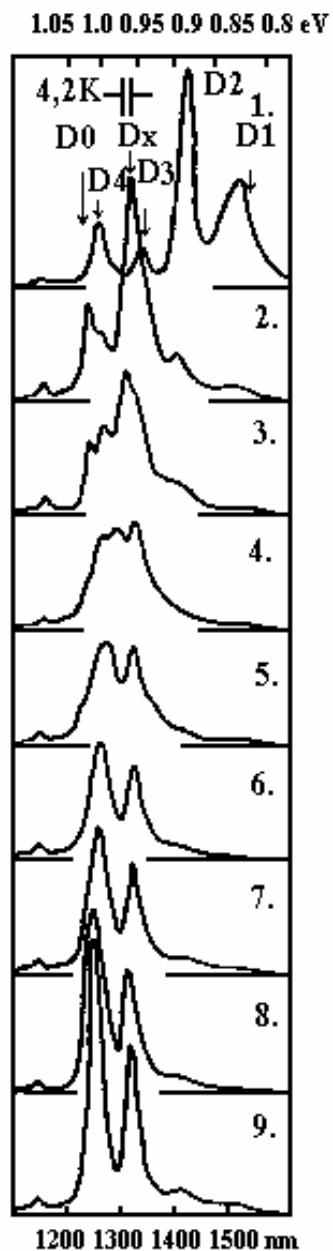


Рисунок 5-3. Спектры ДФЛ в результате деформации при 1000°C . (1), после дополнительной деформации при 400°C (2), и его зависимость от времени отжига при 265°C : (3) 15, (4) 30, (5) 45, (6) 75, (7) 120, (8) 180, и (9) 480 мин.

неравновесной структуры были проведены эксперименты по изотемпературному отжигу образцов, подвергнутых НТВН деформации, при температуре 265°C . Эта температура была определена из данных по изохронному отжигу (Рис. 5-2), для реализации достаточно медленного возврата дислокаций к равновесному положению. На Рис. 5-3 представлен результат одного из таких

экспериментов. Видно, что в результате низкотемпературной деформации в спектре ДФЛ возникают две линии с максимумом около 1.013 эВ (Д4-0) и 0.96 эВ (Д4-х). При изохронном отжиге образца эти две компоненты постепенно сближаются к первоначальному положению Д4, проходя через дискретные промежуточные положения. Здесь важно отметить, что интенсивность восстановленной линии Д4 существенно больше ее начального значения. Одновременно с этим низкотемпературная деформация может привести к почти полному гашению линий Д1 и Д2 (Рис. 5-3), которые не восстановились в результате мягкого отжига. Надо отметить, что последний результат не является типичным для влияния НТВН деформации на спектр ДФЛ. Тем не менее он означает принципиальную возможность такой перестройки дислокационной структуры. Мы вернемся к этому вопросу в гл. 6, где будет обсуждаться природа линий Д1 и Д2.

Для формулировки модели, описывающей рекомбинацию на расщепленной дислокации, необходимо было установить знак изменения энергии рекомбинационного перехода при отклонении величины расщепления от равновесного в большую или меньшую сторону. Это было сделано

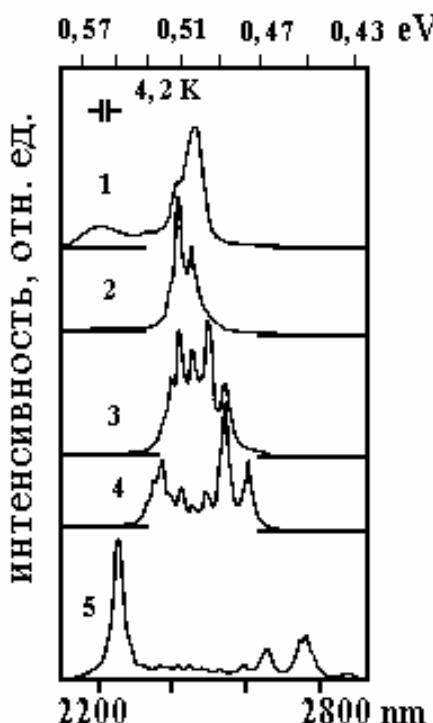


Рисунок 5-4. Спектр ДФЛ германия, продеформированного при 700°C, кривая 1, и после дополнительной НТВН деформации при 200°C и различных величинах сдвигового напряжения τ (Мпа): 2- 23.5; 3- 70; 4- 141; 5- 375;

при изучении тонкой структуры спектров ДФЛ в германии. Зависимость спектров от величины сдвигового напряжения при НТВН деформации показана на Рис. 5-4. Как видно, первоначальная линия ФЛ при 0.5эВ расщепляется при увеличении нагрузки при НТВН деформации аналогично линии Д4 в кремнии. Причем величина расщепления увеличивается с увеличением нагрузки. Таким образом оказалось возможным определить положение всего набора линий ДФЛ для различных величин расщепления полных дислокаций. Оказалось, что энергетическое положение линий хорошо описывается эмпирической формулой

$$E_n = E_\infty - A \exp(\alpha n), \quad (5-1)$$

где E_n положение линии с номером n , E_∞ предел сходимости линий при бесконечном увеличении величины расщепления (берется из эксперимента), A - константа, зависящая от соглашения, какую линию в серии считать первой (также берется из эксперимента). Линии тонкой структуры практически одинаково зависят от мощности возбуждения.

На рис. 5-5 показан ряд спектров при различных уровнях возбуждения. Хорошо видно, что соотношение интенсивностей отдельных линий сохраняется во всем диапазоне мощностей возбуждающего излучения, охватывающего почти три

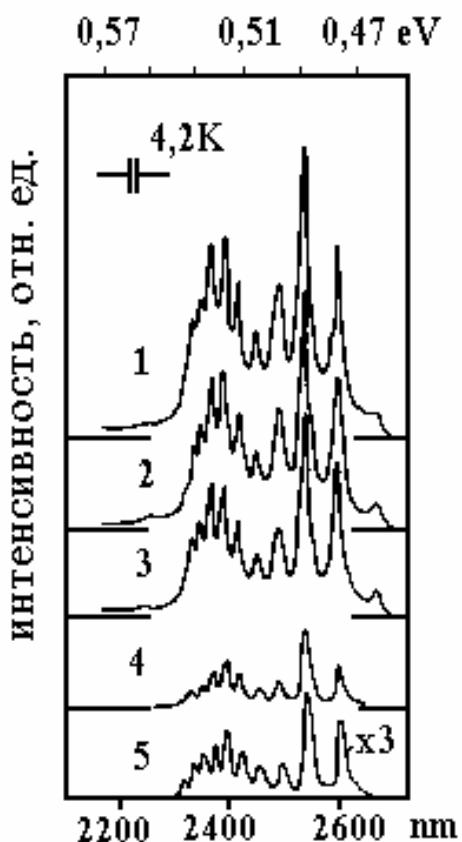


Рисунок 5-5. Зависимость интенсивности ФЛ линий тонкой структуры в Ge от мощности возбуждения (мВт): 1 - 200, 2 - 104, 3 - 14, 4 - 8, 5 - 0.8.

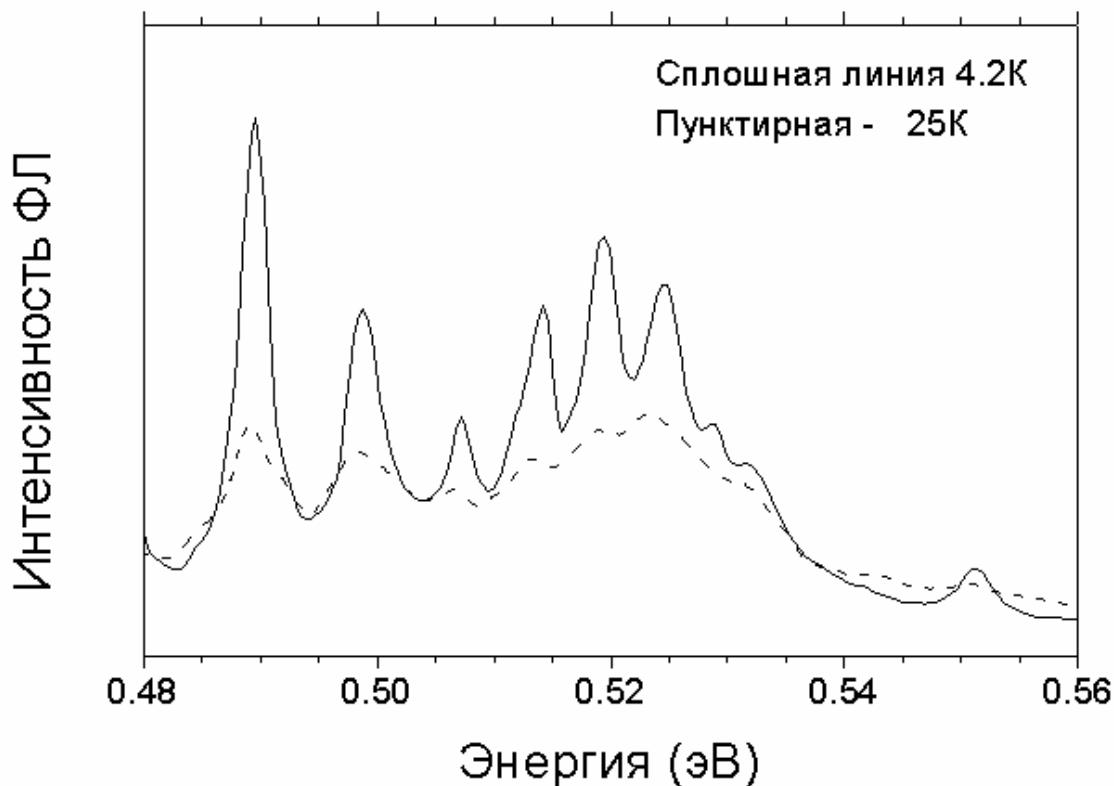


Рисунок 5-6. Температурное гашение линий тонкой структуры ДФЛ Ge.

порядка величин. Аналогично, температурное гашение линий оказалось одинаковым во всем температурном диапазоне. На Рис. 5-6 показаны спектры ДФЛ Ge для двух температур: 4.2 и 25 К. Таким образом, соотношение интенсивности линий тонкой структуры отражает распределение дислокаций по величине расщепления.. Очевидно, что кристаллической решетке изменение величины расщепления дислокаций может меняться дискретным образом. Причем шаг изменения ширины дефекта

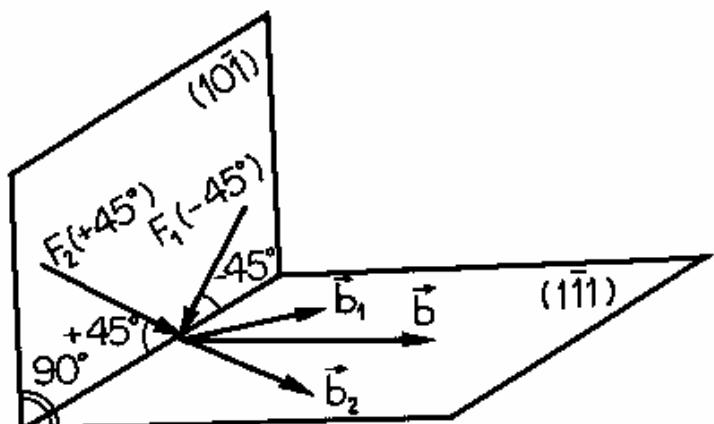
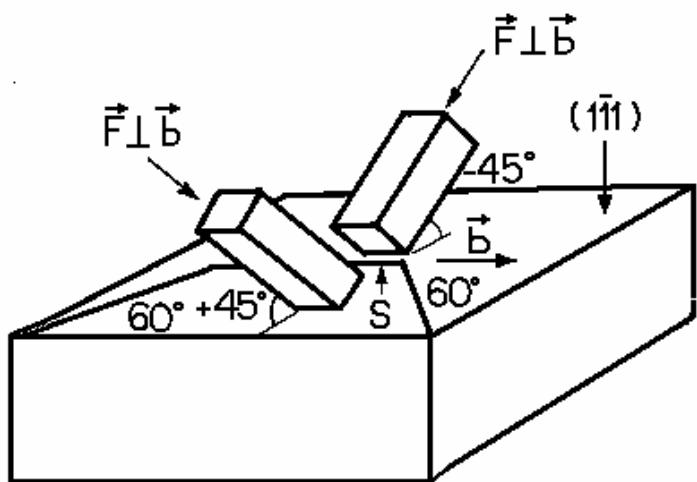


Рисунок 5-7. Ориентация образцов относительно первичной системы скольжения для приложения к частичным дислокациям Шокли равных и противоположно направленных сил.

упаковки для 60° дислокаций равен 0.346 нм для Ge и 0.333 нм для Si. Учитывая, что величины равновесного расщепления составляют [122] 4 нм и 6 нм для Ge и Si, соответственно, получаем число элементарных периодов для Ge и Si составляет 11

и 17. Определение конкретного механизма рекомбинации требует экспериментального выяснения знака изменения энергии линий тонкой структуры при определенном изменении ширины дефекта упаковки. Для этой цели были приготовлены образцы со структурой дислокаций, принадлежащей одной системе скольжения, другими словами, все дислокации имели один и тот же вектор Бюргерса. Тогда, учитывая, что сдвиговое напряжение σ , действующее на дислокацию будет [123]

$$\sigma = F \cos(\alpha) \cos(\beta), \quad (5-2)$$

где α - угол между направлением силы деформации и нормалью к плоскости скольжения, а β - угол между направлением силы деформации и вектором Бюргерса, можно выбрать направление деформации таким образом, чтобы $\cos(\beta)$ был равен нулю.

Рис. 5-7 иллюстрирует эту ситуацию. Образцы германия, продеформированные предварительно вдоль оси $[1\bar{2}3]$ были подвергнуты дополнительной деформации при температуре 200°C вдоль одного из двух направлений, перпендикулярных вектору Бюргерса \mathbf{b} полных дислокаций. При этом силы, действующие на частичные дислокации, либо сжимали либо растягивали расщепленную полную дислокацию. Рисунок 5-8 иллюстрирует изменение спектров ДФЛ, при низкотемпературной деформации

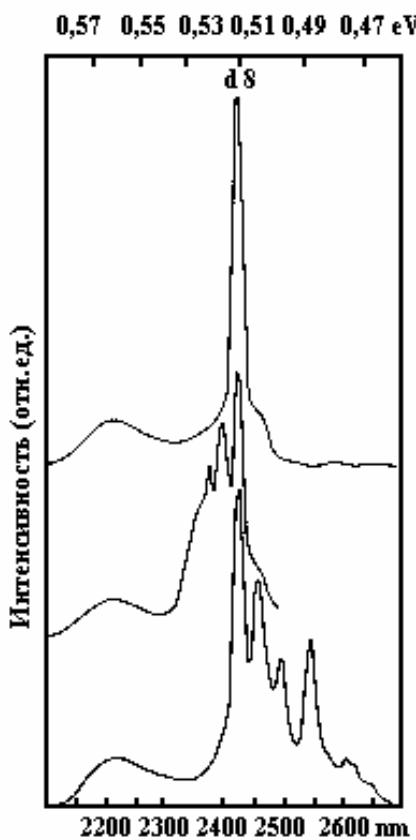


Рисунок 5-8. Спектры ДФЛ образцов германия, продеформированных при 460°C (верхняя кривая) и затем продеформированных при низкой температуре для случая $\tau \perp \mathbf{b}$, $\gamma = +45^{\circ}$; ($\gamma = -45^{\circ}$ (нижняя кривая)

вдоль двух направлений, показанных на рисунке 5-7. Таким образом, при уменьшении величины расщепления возникают дополнительные линии, смещенные в сторону меньших энергий (нижняя кривая на рис. 5-8) и, наоборот, при растягивании дефекта упаковки, новые линии возникают со стороны больших энергий от первоначальной линии **d8** (512 мэВ), соответствующей равновесному расщеплению. Фактически, результат этого эксперимента позволил сделать важный выбор между двумя разными моделями рекомбинации на дислокациях, а именно модели, когда рекомбинирующие носители

находятся на разных частичных дислокациях (типа рекомбинации на донорно - акцепторных парах) [75] и модели рекомбинации экситонного типа, когда оба носителя находятся на одной из частичных дислокаций, а потенциал второй служит в качестве возмущения.

Таким образом, в результате этих исследований установлено, что:

- увеличение величины расщепления соответствует сдвигу в сторону больших энергий,
- дискретный набор линий соответствует дискретному набору величин расщепления полных дислокаций,
- линии связаны с рекомбинацией на независимых, пространственно разделенных центрах, так как нет эффекта термолизации и наблюдается одинаковая зависимость от мощности накачки,
- энергетический интервал линий тонкой структуры сопоставим с шириной зоны и превышает характерную кулоновскую энергию связи.

Причем, поскольку кулоновская энергия связи экситона мала, мы должны предположить, что различие в энергии разных линий серии связано с зависимостью связывающего потенциала от расстояния до соседней частичной дислокации. В работе [83] на основании этих экспериментальных данных был проведен теоретический анализ этой

задачи, в котором было продемонстрировано что для описания значительного диапазона энергий, в котором наблюдается расщепление линий ДФЛ необходимо учесть вклад зонных состояний с минимальной эффективной массой. Подходящим кандидатом по этому параметру является минимум в точке Γ зоны Бриллюэна. Таким образом, показана возможность участия прямых переходов в рекомбинации на дислокации в меру примешивания Γ состояний. Этот вывод сделан на основе анализа экспериментальных результатов для германия, где зазор между минимумами в точке Γ и точках L составляет всего 0.3 эВ. Для кремния эта величина существенно больше (прямая щель составляет в Si около 3.4 эВ), поэтому вероятность подмешивания состояний в точке Γ не будет, по-видимому, играть заметной роли. Это предположение согласуется, в частности, с разной эффективностью рекомбинации на прямолинейных сегментах в Ge и Si. В Ge эта величина почти на порядок больше, чем в Si.

5.2 Особенности электрон-фононного взаимодействия при рекомбинации из одномерных зон.

В модели рекомбинации на прямолинейном сегменте дислокации можно ожидать проявления характерных одномерных свойств рекомбинационного центра. В частности, было отмечено, что в результате начальной стадии НТВН деформации ширина линии D4 в кремнии (Рис. 5-1, кривая 2) и линии d8 в германии (Рис. 5-4, кривые 1 и 2) становится меньше, кроме того, в кремнии уменьшается относительная интенсивность фононных реплик.

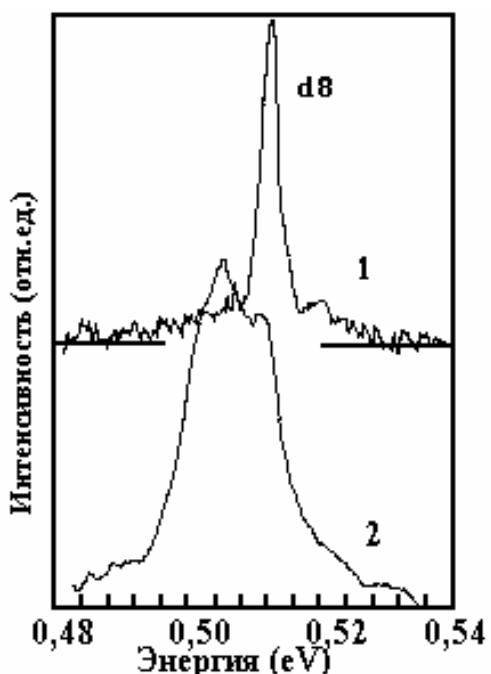


Рисунок 5-9. 1—спектр ДФЛ Ge с прямолинейными дислокационными сегментами и равновесным расщеплением. 2—спектр ДФЛ того же образца до распрямления дислокационных линий.

На Рис. 5-9 на примере Ge показано (кривая 2), что в случае отожженного кристалла, когда все дислокации имеют равновесную величину

расщепления и длины прямолинейных сегментов невелики, в спектре имеется одна широкая линия люминесценции.

Далее, мы знаем, что если подвергнуть образец дополнительной деформации при низких температурах (для германия эта температура составляет 200°C), возникнет серия линий, соответствующих разным величинам расщепления (Рис. 5-4). Однако, если во второй стадии мы приложим очень незначительную нагрузку, недостаточную для изменения равновесной величины расщепления, то и в этом случае в спектре происходят разительные изменения. Вместо широкой линии ДФЛ возникает узкая линия, слегка смещенная в сторону больших энергий (кривая 1 на рис. 5-9). Фактически зародыш этой линии уже существует в исходном спектре. Известно, что при такой процедуре мы слегка расправляем дислокационные сегменты. Для объяснения факта, что такое незначительное изменение структуры ведет к драматическим изменениям в спектре, можно привлечь роль безизлучательного многофононного канала в процессе передачи энергии [124, 125]. В этом плане представляется очень важной роль электронных или экситонных состояний, связанных с прямолинейными длинными сегментами

дислокаций. Для осуществления процесса многофононной передачи энергии необходима решеточная флуктуация в объеме, занимаемом наименее протяженным из состояний, участвующих в переходе (см. [83] и ссылки там же). В случае протяженной одномерной системы вероятность такой флуктуации, экспоненциально зависящей от этого объема, пренебрежимо мала, так как соответствующий объем $-L_d\Lambda$. Здесь L_d длина соответствующего сегмента, а Λ эффективный размер поперечной локализации волновой функции. Это означает, что для протяженного сегмента объем $L_d\Lambda$ становится вполне макроскопической величиной, что и лимитирует эффективность безизлучательного процесса, устраняет стоксов сдвиг и фононное уширение линий излучения.

5.3 ЭДСР на прямолинейных сегментах

Одномерные свойства прямолинейных дислокационных сегментов появляются и в магнитоэлектрических измерениях. В работах [126-128] показано, что электродипольный спиновый резонанс (ЭДСР) может быть очень интенсивным для электронов и дырок в одномерных дислокационных зонах, тогда как для носителей, захваченных на дислокационные дефекты

его интенсивность практически равна нулю. Таким образом, ЭДСР является очень эффективным методом исследования одномерных дислокационных зон. ЭДСР на дислокациях является одномерной разновидностью "комбинированного" резонанса, теоретически разработанного Э.И.Рашбой (см. обзор [129]). Он основан на том факте, что при отсутствии центра инверсии в системе, в электронном гамильтониане появляется член $[\mathbf{v}\mathbf{p}]\mathbf{S}$ связывающий спиновую степень свободы электрона с его импульсом \mathbf{p} . В результате, компонента электронного импульса \mathbf{p}_ω наведенная электрическим СВЧ полем \mathbf{E}_ω приводит к появлению эффективного магнитного поля $\mathbf{h}_\omega = [\mathbf{v}\mathbf{p}_\omega]/g\mu_B$ действующего на его спин. В присутствии внешнего статического поля $\mathbf{H}_0 = \hbar\omega/g\mu_B$ это эффективное поле \mathbf{h}_ω будет возбуждать резонансные переходы между спиновым уровнями что должно привести к резонансной особенности в диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ образца, которую мы и будем ниже называть ЭДСР.

Технически, для наблюдения ЭДСР используется обычный ЭПР спектрометр, но образец помещается не в максимум магнитного СВЧ поля H_ω резонатора, как в случае ЭПР, а в максимум электрического СВЧ поля.

В силу особенностей симметрии кристалла Si, вектор \mathbf{v} равен нулю для свободных электронов

в зоне проводимости, поэтому ЭДСР для свободных или слабосвязанных электронов практически отсутствует. Однако локальная симметрия дислокаций ниже чем симметрия кристалла и не имеет центра инверсии. Поэтому величина \mathbf{v} для глубокого дислокационного состояния может быть очень велика. С другой стороны, в случае точечных дефектов, сильная локализация электрона автоматически означает малость компоненты \mathbf{p}_ω наводимой электрическим СВЧ полем. Поэтому, при низких СВЧ частотах (10 - 40 ГГц), сигнал EDSR также будет очень слаб (порядка или меньше сигнала ЭПР). В одномерной (1D) зоне ситуация совершенно другая. В направлении перпендикулярном дислокации, радиус волновой функции электрона в этой зоне \mathbf{r} достаточно мал (1-2 нм) и величина \mathbf{v} велика. С другой стороны, длина локализации L вдоль дислокации может быть очень большой, что обеспечивает большую величину p_ω когда поле \mathbf{E}_ω приложено вдоль дислокации. В этом случае сигнал EDSR может быть очень интенсивным, на много порядков превышая сигнал ЭПР от тех же электронов.

Согласно рассветам [125, 126] амплитуда ЭДСР в 1D зоне пропорциональна величине

$$A \propto N (m^* V \mu_\omega \cdot S (L/L_D))^2 \quad (5-3)$$

где L - длина локализации электронов на дислокации, N - их линейная плотность вдоль дислокации, m^* - эффективная масса электрона. Функция

$S(x) = 1 - \exp(i\pi/4) \operatorname{th}(x \cdot \exp(-i\pi/4)) / x$ - структурный фактор, учитывающий тот факт, что поле, действующее на электрон не равно внешнему электрическому полю из-за поляризации проводящего отрезка дислокации. Параметр L_D , имеющий размерность длины, равен

$$L_D = (e \cdot \mu_\omega \cdot N \cdot \log(L^2/r^2) / \epsilon\omega)^{1/2} \quad (5-4)$$

Величина μ_ω при больших L имеет смысл высокочастотной подвижности электронов в одномерной зоне: $\mu_\omega = e\tau/m^*(1+i\omega\tau)$.

В силу комплексности множителя $(\mu_\omega S(L/L_D))^2$, форма линии ЭДСР зависит от L/L_D . Она близка к обычной кривой поглощения, характерной для ЭПР, лишь при $L/L_D < 0.5$. При больших L/L_D форма линии соответствует смеси кривой "поглощения" и "дисперсии" а при дальнейшем увеличении L/L_D кривая поглощения меняет знак, т.е. соответствует уменьшению СВЧ - проводимости образца в резонансе. Таким образом,

компьютерный анализ формы линии позволяет независимым образом определить величину L/L_D .

Интенсивность ЭДСР очень сильно зависит от

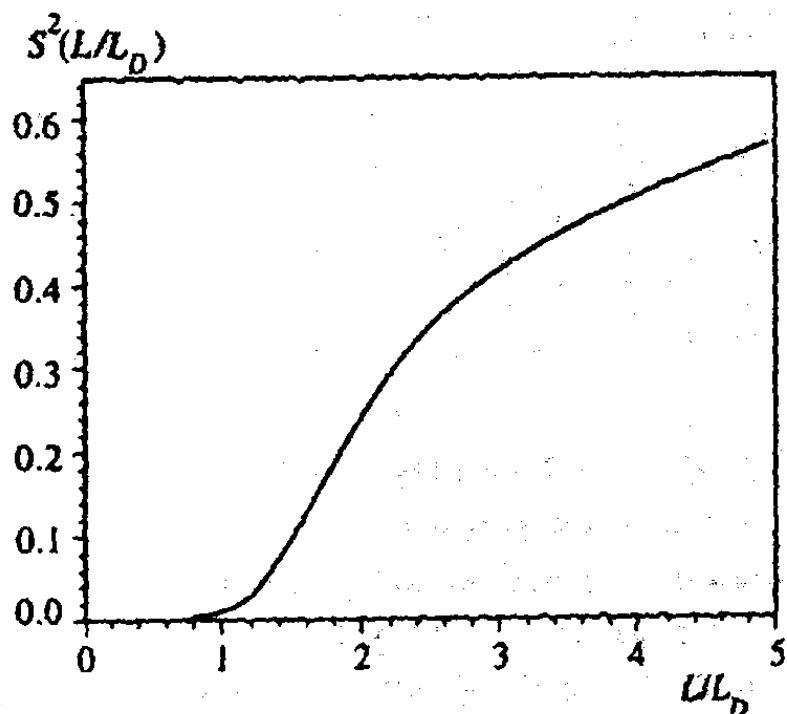


Рисунок 5-10. Расчетная зависимость величины $Re(S^2(L/L_D))$, определяющей интенсивность ЭДСР, от параметра L/L_D .

длины локализации электрона L (см. рис. 5-10). Беря для N реалистичную величину $N \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и полагая $\mu_\omega \approx 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, получим L_D порядка 0.1 мкм. Это означает, что интенсивный ЭДСР можно ожидать лишь для прямолинейных сегментов дислокаций с длиной L больше 100 нм. Это утверждение коррелирует с экспериментальным

фактом, что сигнал ЭДСР как от электронов [102], так и для дырок [54, 75, 103] на дислокациях Шокли наблюдается лишь при использовании специальной процедуры пластической деформации, обеспечивающей генерацию длинных прямолинейных сегментов 60^0 и винтовых дислокаций. Поэтому для измерений были приготовлены образцы с использованием НТВН деформации. Поскольку при этом изменяется как длина прямолинейных сегментов, так и величина их расщепления, изменяется вид потенциальной ямы, ответственной за формирование одномерной дислокационной зоны, что может повлиять на величину g -фактора дырок в ней. Цель настоящей работы состояла в экспериментальной проверке этого утверждения методом ЭДСР.

Спектр ЭДСР дырок на дислокациях Шокли состоит из двух групп линий: Si-KC1 и Si-KC2 (см. [102]). Линии Si-KC1 имеют ширину от 180 до 700 Э и величину L/L_D , определенную из формы линии, от 1.6 до 6, тогда как линии Si-KC2 более узкие (от 80 до 200 Э) и характеризуются меньшей величиной L/L_D (от 0.9 до 2). Однозначного ответа на вопрос с чем связано наличие двух групп линий пока нет. Не исключено, что одна группа связана с 60^0 дислокациями, а другая - с винтовыми. Однако не исключены и другие варианты.

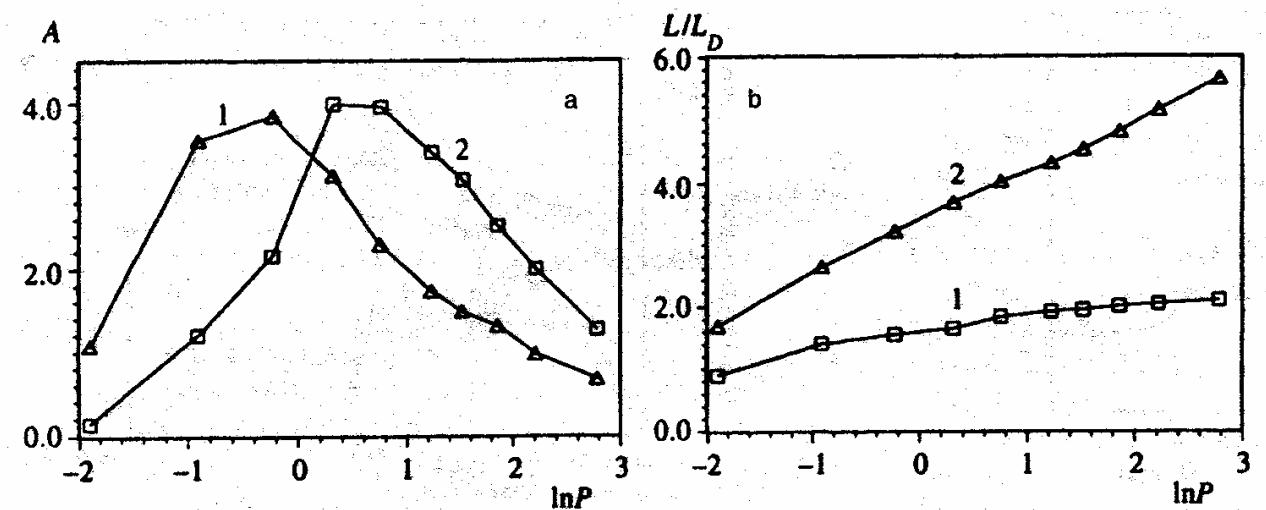


Рисунок 5-11. Зависимости интенсивности линии ЭДСР (рис. А) и величины L/L_D (рис. В) от натурального логарифма мощности оптической подсветки образца (в условных единицах). Кривые 1 - для линии типа Si-KC2, кривые 2 - для линии типа Si-KC1.

Рис. 5-11 иллюстрирует изменение величины L/L_D и интенсивности линии ЭДСР при увеличении оптической подсветки образца для линии типа Si-KC2 (кривые 1) и линии типа Si-KC1 (кривые 2). С увеличением интенсивности света сигнал ЭДСР сначала растет, а затем падает, при этом величина L/L_D монотонно растет. Такое поведение связано с изменением плотности дырок N в одномерной дислокационной зоне E_{Dv} при подсветке. В отсутствии освещения, дислокация в образце р-типа положительно заряжена за счет дырок, захваченных в одномерную зону E_{Dv} . Это приводит к кулоновскому изгибу зон вокруг дислокации, порядка:

$$e\Phi = 2e^2 N \log(\lambda N)/\epsilon \quad (5-5)$$

где ϵ диэлектрическая проницаемость кремния, e - заряд электрона, N - линейная плотность дырок на дислокации, λ радиус экранирования (при $e\Phi > kT$, он порядка $\lambda = (N/\pi r)^{1/2}$, где r - концентрация свободных электронов или мелких акцепторов, $r = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). При низкой температуре, при наличии неравновесных фотовозбужденных электронов, N будет определяться балансом между скоростью захвата дырок и электронов:

$$dN/dt = pr_h v_{th} \exp(-e\Phi/kT) - nr_e v_{th} \quad (5-6)$$

где n , r - концентрация свободных электронов и дырок, r_h и r_e - радиус захвата электронов и дырок на нейтральную дислокацию, v_{th} тепловая скорость свободных электронов и дырок. Первый член в уравнении (4) соответствует захвату дырок, второй - электронов. (При низкой температуре термической активацией с дислокации можно пренебречь даже при слабой подсветке). Отсюда получаем:

$$N \approx \epsilon kT \log(pr_h/nr_e) / 6e^2 \quad (5-7)$$

При увеличении интенсивности света величина n/p растет, стремясь к единице. Это приводит к уменьшению N за счет малой вероятности захвата дырок положительно заряженной дислокацией, по сравнению с захватом электронов. На первый взгляд, уменьшение N должно приводить к уменьшению интенсивности ЭДСР. Однако это не совсем так. Действительно, уменьшение N приводит к уменьшению L_D , пропорционально $N^{1/2}$ (см. формулу 2) и, соответственно, к росту L/L_D . При $L/L_D > 1.8-2$, структурный множитель $S(L/L_D)^2$ в формуле (1) слабо зависит от L/L_D , (см. рис. 5-10) и при уменьшении N интенсивность ЭДСР действительно падает (см. рис. 5-11). Однако, при малых L/L_D , функция $S(L/L_D)^2$ зависит от N примерно как N^{-2} и наблюдается рост интенсивности ЭДСР несмотря на падение N .

Как видно из рис. 5-11, соотношение интенсивностей Si-KC1 и Si-KC2 зависит от интенсивности подсветки. Поэтому, для измерения анизотропии обоих групп линий мы использовали два разных уровня освещения.

Учитывая, что сигнал ЭДСР пропадает когда электрическое поле \mathbf{E}_0 перпендикулярно направлению дислокации. Поэтому, при измерении анизотропии g -фактора использовались две геометрии: \mathbf{E}_0 параллельно магнитному полю \mathbf{H}_0 , и \mathbf{E}_0

перпендикулярно \mathbf{H}_0 . Это позволило наблюдать ЭДСР при всех углах ориентации образца относительно магнитного поля.

На рисунке 5-12 показаны зависимости g -фактора различных линий от угла между магнитным полем и направлением $[1, -1, 0]$ образца при вращении его вокруг оси $[1, 1, -2]$. Часть (А) соответствует образцу сразу после деформации, часть (В) тому же образцу после его отжига в течение 20 минут при 350°C . Линии 4, 4a и 4b соответствуют Si-KC1 группе, тогда как линии 1, 2, 1a, 1b, 2a, 2b соответствуют Si-KC2 группе. Видно, что столь мягкий отжиг привел к сильному изменению положения некоторых линий в спектрах ЭДСР. Параметры g -тензора линий 4a, 5a заметно изменились при отжиге (они перешли в 4, 5). Если экстремальные значения g -фактора для линий 4a, 5a до отжига были 1.02 и 2.41, то после отжига они стали 0.95 и 2.2. Главные оси g -тензора также сместились на несколько градусов. Но наиболее заметные метаморфозы произошли с линиями типа Si-KC2 - их число уменьшилось от двух пар до одной. Параметры g -тензора линий 1a, 2a довольно близки к параметрам линий 1, 2 в отожженном образце, тогда как линии 1b, 2b после отжига просто перешли в линии 1, 2. Это иллюстрирует рис. 5-13, где непрерывная кривая

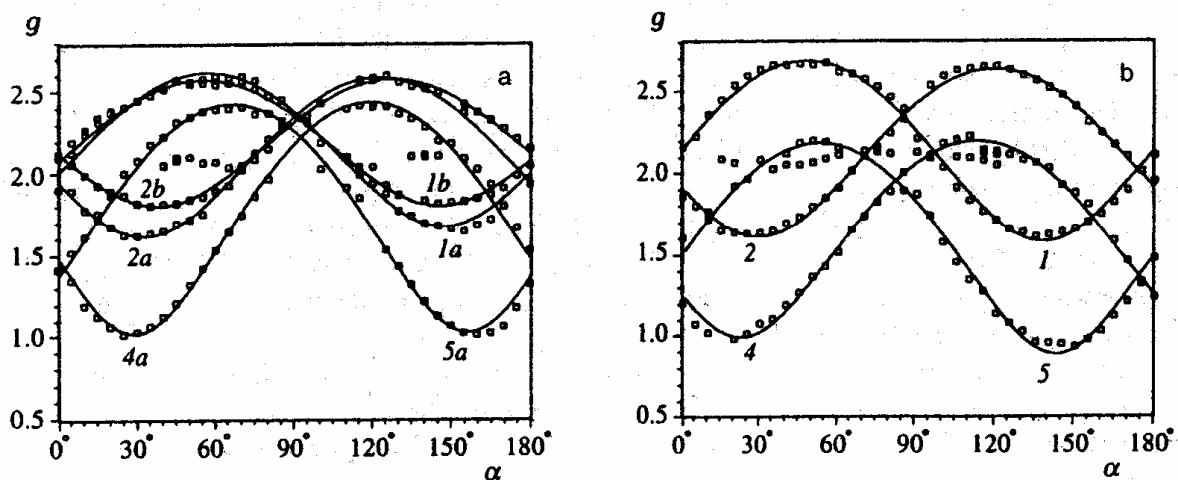


Рисунок 5-12. Зависимости g -фактора линий ЭДСР от угла α между магнитным полем \mathbf{H}_0 и направлением $[1, -1, 0]$ образца при вращении его вокруг оси $[1, 1, -2]$. (А) - образец сразу после деформации, (В) - тот же образец после отжига в течение 20 минут при 350^0C .

показывает спектр ЭДСР Si-KC2 линий до отжига, а пунктир - после отжига.

Согласно электронно-микроскопическим данным, отжиг образца при 350^0C не приводит к заметным изменениям морфологии дислокаций. Они по-прежнему остаются прямолинейными и их плотность и тип не меняются. Но, до отжига все 60^0 могут быть разбиты на 3 группы по параметру их расщепления d : а) $d \approx d_0$, б) $d < d_0$ и в) $d > d_0$. Отжиг при $300-350^0\text{C}$ приводит к тому, что расщепление всех дислокаций достигает термодинамически равновесной величины d_0 . Указанный мягкий отжиг приводит также к

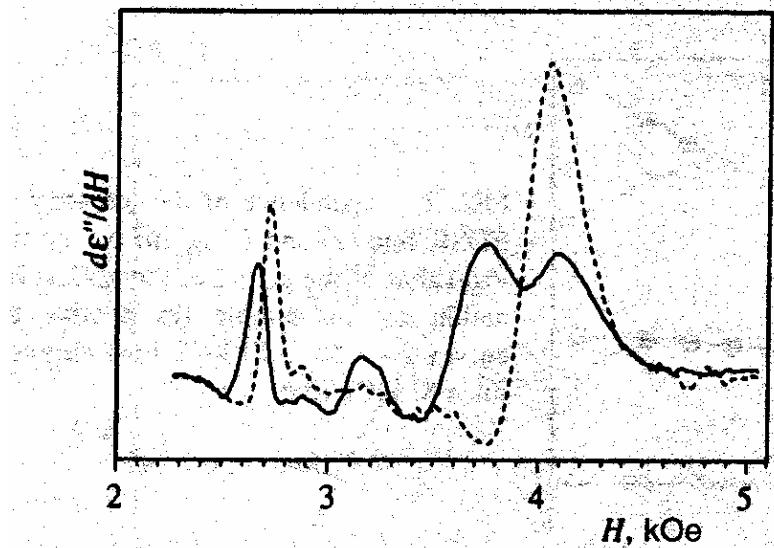


Рисунок 5-13. Спектры ЭДСР при $T=6.5\text{K}$ и освещении, соответствующем $\log(P)=1.2$ на рис.2. Непрерывная кривая - до отжига, пунктир - после отжига образца 20 мин. при 350^0C . При данном освещении в спектре доминируют Si-KC2 линии.

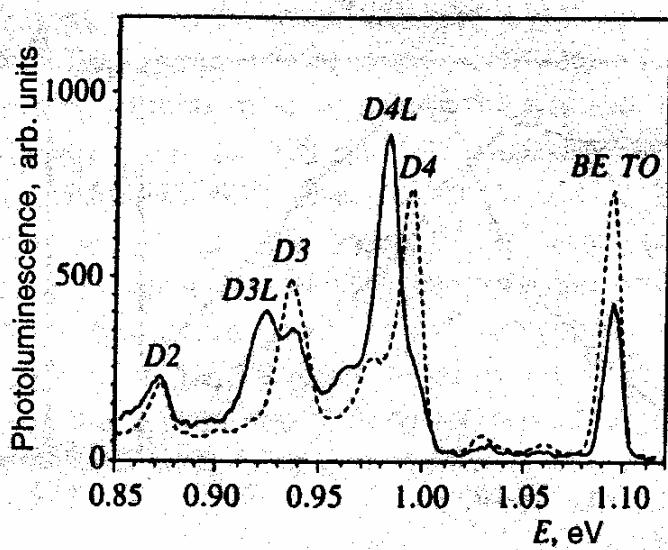


Рисунок 5-14. Спектры ФЛ образца до отжига (непрерывная кривая) и после отжига образца 20 мин. при 350^0C (пунктирная кривая). $T=4.2\text{K}$.

изменениям в положении линий D3, D4 ДФЛ. На рис. 5-14 приведены измеренные нами спектры ДФЛ в образце до отжига (непрерывная кривая) и после отжига (пунктир). Поскольку линия D4 соответствует бесфононной рекомбинации на 60^0 дислокациях, а линия D3 есть TO фононное повторение линии D4, изменение их энергии напрямую коррелирует с изменением расщепления этих дислокаций. Как видно из рис. 5-14, в наших образцах до отжига наблюдается как ДФЛ, соответствующая равновесному расщеплению дислокаций d_0 (линии D3, D4), так и расщеплению с $d < d_0$ (линии D3L, D4L). Отжиг приводит к исчезновению линий ДФЛ, соответствующих малому расщеплению. Это коррелирует с исчезновением линий ЭДСР 1b, 2b.

Таким образом, мы можем связать ЭДСР линии 1a, 2a в неотожженных образцах с дислокациями, имеющими почти равновесное расщепление, а линии 1b, 2b - с дислокациями с малым расщеплением. Физическое объяснение зависимости g-фактора от расщепления дислокаций заключается в следующем: потенциал для дырки вблизи расщепленной дислокации представляет собой две параллельные друг другу "долины". В случае 60^0 дислокации одна из них соответствует 30^0 а другая - 90^0 частичным дислокациям. Ясно, что энергия дна одномерной

энергетической зоны, возникающей из-за наличия этого потенциала, должна зависеть от расстояния d между частичными дислокациями в силу интерференции потенциальных "долин" частичных дислокаций. Чем меньше величина расщепления d , чем глубже должно быть дно одномерной зоны. Это и наблюдается в спектрах ДФЛ, где дислокациям с малыми d соответствует меньшая энергия излучения. Волновая функция дырки в 1D зоне естественно должна зависеть от вида потенциала. В силу сильного спин-орбитального взаимодействия для дырок, их g -фактор сильно зависит от вида волновой функции, что и приводит к его зависимости от величины расщепления.

Возникает естественный вопрос, почему в исследованных образцах не наблюдаются линии ДФЛ, соответствующие дислокациям с $d > d_0$? Надо заметить, что вообще линия Д4-0, соответствующая большим расщеплениям, всегда имеет интенсивность меньше, чем Д4-х (см. например Рис.5-1 и 5-3). Один из вариантов объяснения заключается в том, что такие дислокации, возможно, имеют больше точечных дефектов. В результате, ЭДСР отсутствует из-за меньшей длины локализации и (или) из-за того, что все дырки на таких дислокациях захвачены на более глубокие состояния, соответствующие этим дефектам. В свою

очередь, ФЛ от таких дислокаций отсутствует из-за сильной конкуренции безизлучательной рекомбинации через глубокие точечные дефекты.

Таким образом, в отличие от известных точечных дефектов, для которых g -тензор является незыблемой табличной величиной, для дислокаций это не так и параметры g -тензора зависят от предыстории образца и режима пластической деформации.

Глава 6. Дефекты дислокационной структуры, связанные с нарушением регулярности дислокационных линий.

Геометрическое представление о дислокации, как о прямой линии оказывается полезным при рассмотрении атомной структуры в ядре дислокации, конфигурации оборванных связей в ядре полной или расщепленной дислокации. Но уже при реконструкции оборванных связей в ядре расщепленной дислокации (Гл.1) возникает вероятность образования дефектов реконструкции, как границы между двумя идеальными участками. В частности, если реконструкция начинается одновременно в нескольких местах дислокационной линии, могут возникнуть области стыковки, где осталась одна оборванная связь, для которой нет пары. Таким образом, даже прямолинейная дислокация может содержать дефекты. Кроме того, любое изменение направления дислокации или изменение величины расщепления, вызванное взаимодействием с точечными дефектами или другими дислокациями, также является дефектом на регулярной дислокации.

Выше обсуждалась рекомбинация на прямолинейных дислокационных сегментах и было

продемонстрировано, что в результате этого процесса возникает линия Д4 в кремнии. С другой стороны, многие свойства линий Д1 и Д2 указывают на их принадлежность к точечным центрам, находящимся на дислокации.

6.1 Природа центров Д2 и Д1 и эффективность дислокационной люминесценции.

На Рис. 6-1 показана зависимость спектров ФЛ четырех образцов: исходного и трех пластически деформированных образцов с плотностью дислокаций $N_d = 10^6 \text{ см}^{-2}$; $2 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ и 10^9 см^{-2} . Видно, что уже при $N_d = 10^6 \text{ см}^{-2}$ экситонная люминесценция практически погасла, что означает, что все экситоны из цилиндра радиусом порядка 1000 нм вокруг дислокации захватываются на дислокацию. Это убедительно демонстрирует эффективность дислокаций, как центров рекомбинации. Дополнительным подтверждением этого служит приведенное на Рис. 6-2 поведение экситонной ФЛ при нескольких температурах в исходном образце и образце 2 (Рис. 6-1). При низких температурах неравновесные носители, возбужденные оптической накачкой, распределяются по центрам в соответствии с сечениями захвата. Поэтому часть носителей захватываются на мелкие уровни

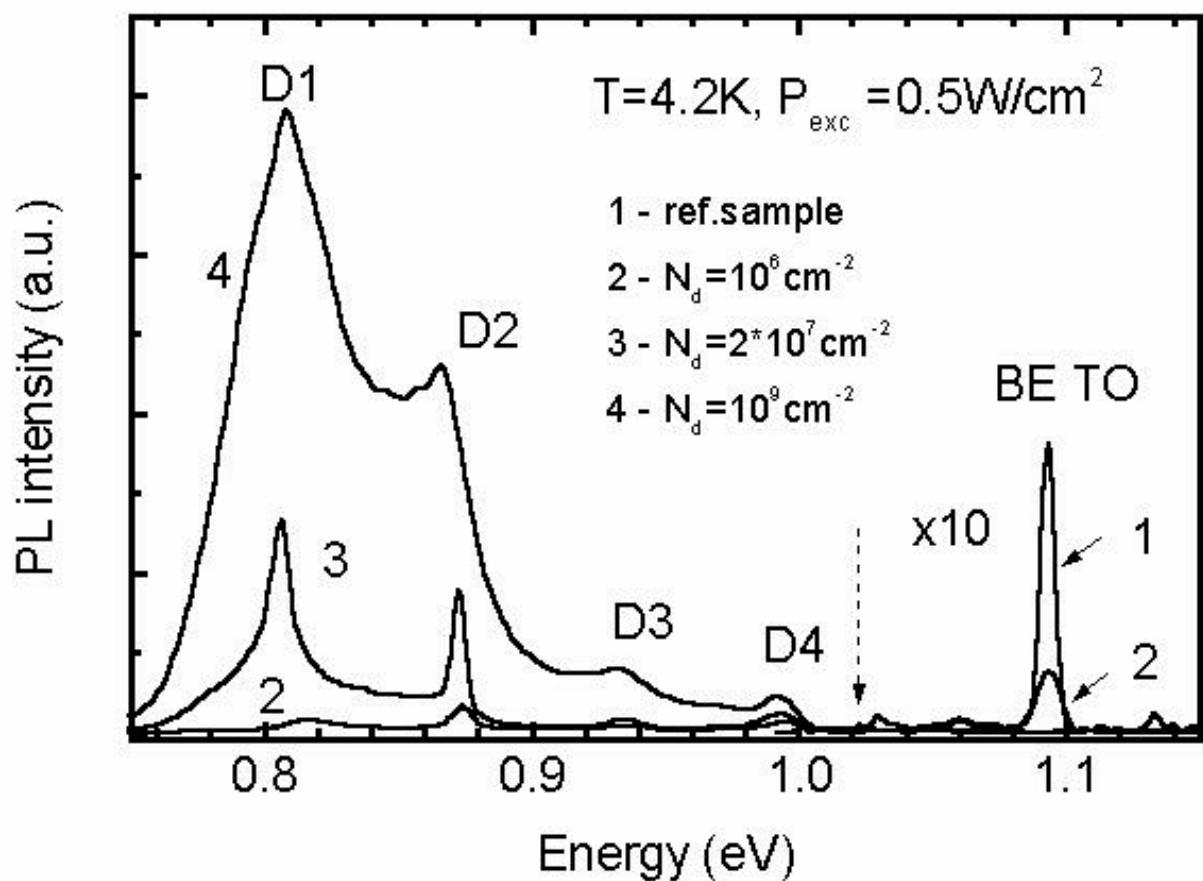


Рисунок 6-1. Спектры ФЛ исходного образца – кривая 1, и образцов с плотностью дислокаций: 2- 10^6 см^{-2} , 3 – $2 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, 4 – 10^9 см^{-2} . Интенсивность экситонной части спектров 1 и 2 умножена на 10.

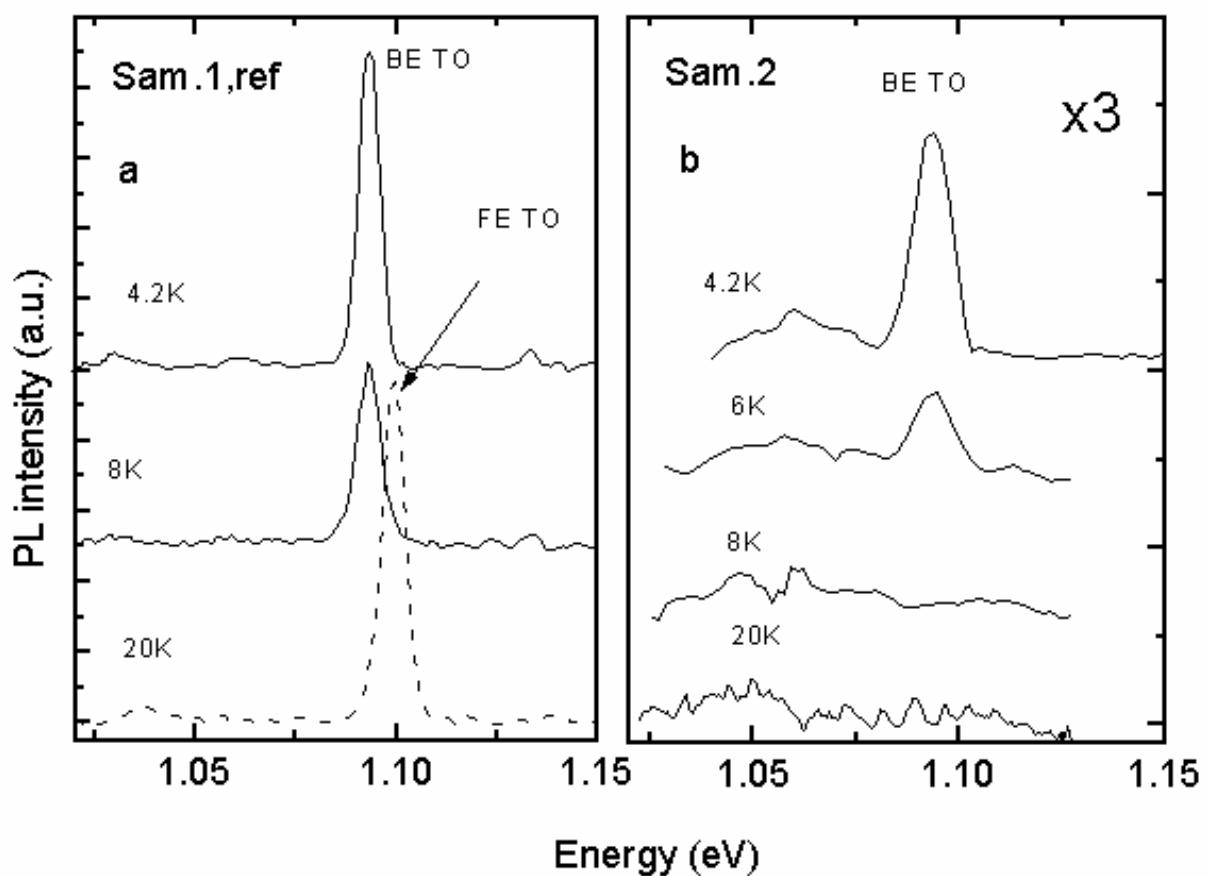


Рисунок 6-2. Экситонная часть ФЛ при нескольких температурах для исходного образца и образца с плотностью дислокаций: $2 - 10^6 \text{ см}^{-2}$.

легирующей примеси, образуя так называемые связанные экситоны, которые в дальнейшем могут рекомбинировать только на месте своей локализации. При повышении температуры часть экситонов «испаряется», с примеси, так как энергия связи составляет около 4 мэВ, и могут двигаться через решетку. В бездислокационном кристалле при этом возникает линия свободного экситона (FE TO), а в образце с дислокациями этот экситон немедленно захватывается на дислокацию.

При увеличении плотности дислокаций интенсивность ДФЛ растет и значительно превышает интенсивность исходной экситонной люминесценции. Заметим, что интенсивность экситонной люминесценции на Рис. 6-1 увеличена в 10 раз для воспроизведения в одном масштабе с ДФЛ. На Рис. 6-3 показана зависимость интегральной интенсивности экситонной ФЛ и ДФЛ от степени деформации, которая показывает, что при больших деформациях интегральная интенсивность ДФЛ более, чем на два порядка превышает экситонную ФЛ. Наряду с увеличением интенсивности происходит перекачка интенсивности в длинноволновую линию Д1. Это означает, что относительная концентрация центров Д1 растет быстрее, чем плотность дислокаций. Выше уже

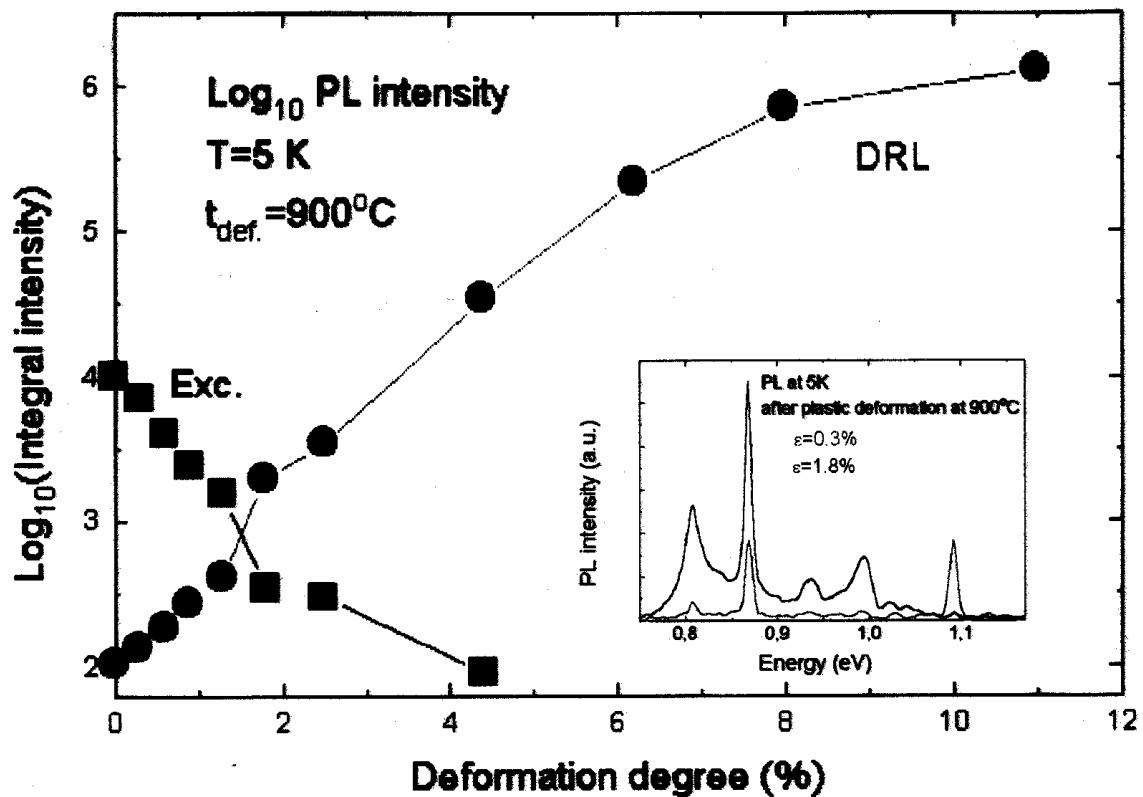


Рисунок 6-3. Зависимость интегральной интенсивности ДФЛ – ● и экситонной ФЛ – ■ от степени деформации. На вставке показано распределение интенсивности в спектрах ФЛ для степени деформации 0.3% и 1.8%.

говорилось о том, что в отличие от центров $\text{Д}4$ центры $\text{Д}1$ и $\text{Д}2$ являются точечными и могут рассматриваться как особые точки на дислокационных линиях. В работе было предположено, что эти центры возникают в результате взаимодействия сближающихся дислокаций, поскольку их концентрация нелинейно зависит от плотности дислокаций. Это предположение было подтверждено при исследовании ДФЛ от дислокаций несоответствия, возникающих в результате релаксации упругих напряжений в гетероструктурах SiGe/Si . На Рис. 6-4 показаны спектры ФЛ и ПЭМ изображение структуры дислокаций в двух образцах. В первом образце в спектре ДФЛ доминирует линия $\text{Д}4$. Во втором образце, где плотность дислокаций значительно выше, мы могли бы ожидать пропорциональное увеличение интенсивности ДФЛ, однако в нем доминируют линии $\text{Д}1$ и $\text{Д}2$, а интенсивность $\text{Д}4$ даже меньше, чем в первом. Существенным отличием в структуре дислокаций этих образцов является наличие большого числа пересечений дислокаций, которые возникают при распространении дислокаций в двух плоскостях **(111)**. Геометрия деформации в этом случае соответствует изображенной на Рис. 2-3. Очевидно, что увеличение плотности дислокаций в двух ортогональных наборах дислокаций

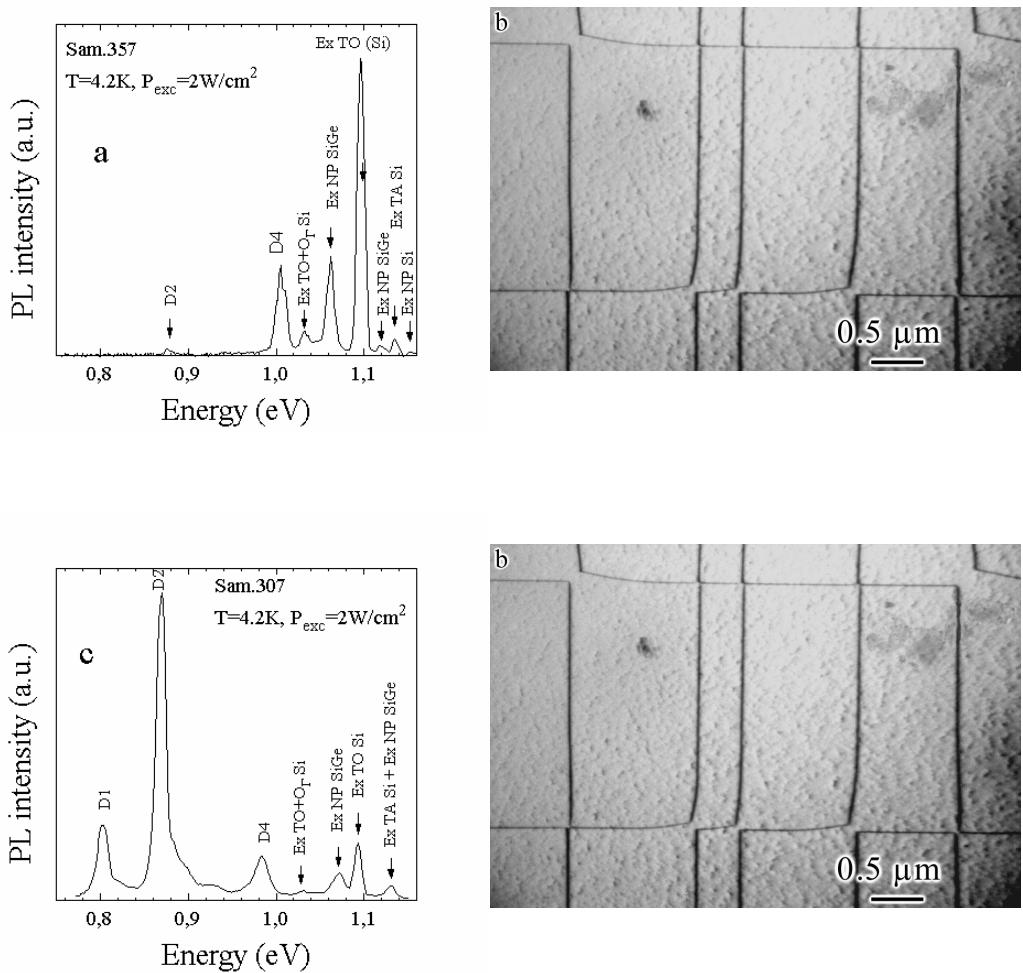


Рисунок 6-4. Спектры ФЛ и ПЭМ фотографии сетки дислокаций несоответствия для двух образцов SiGe/Si с плотностью дислокаций несоответствия $1*10^4\text{ cm}^{-1}$ и $6*10^4\text{ cm}^{-1}$.

несоответствия приведет к квадратичному увеличению числа пересечений. В точках пересечения дислокации вступают в реакцию, в результате которой возникает особая конфигурация атомов, называемая узлом. В принципе, возможно возникновение нескольких типов узлов, в зависимости от векторов Бюргерса реагирующих дислокаций и направлений их линий. Исходя из этого предполагается, что центры, ответственные за линию Д1 находятся в этих узлах. Для проверки этого предположения было сделано послойное стравливание структуры SiGe/Si для выяснения области, из которой идет интересующая нас люминесценция. Для пояснения этого эксперимента рассмотрим поперечный срез гетероструктуры (Рис. 6-5). Как видно, в образце можно выделить три области с разными дислокационными структурами. Это область SiGe слоя, в котором имеются так называемые наклонные (НД) или проникающие дислокации. Затем идет область границы, в которой находится плотная сетка дислокаций несоответствия (ДН). Здесь эта сетка выглядит в виде черной области. Структура дислокаций в самой сетке видна на Рис. 6-4b, d. Наконец, третья область состоит из дислокационных петель, «выдавленных» из сетки несоответствия в подложку. Очевидно, что при

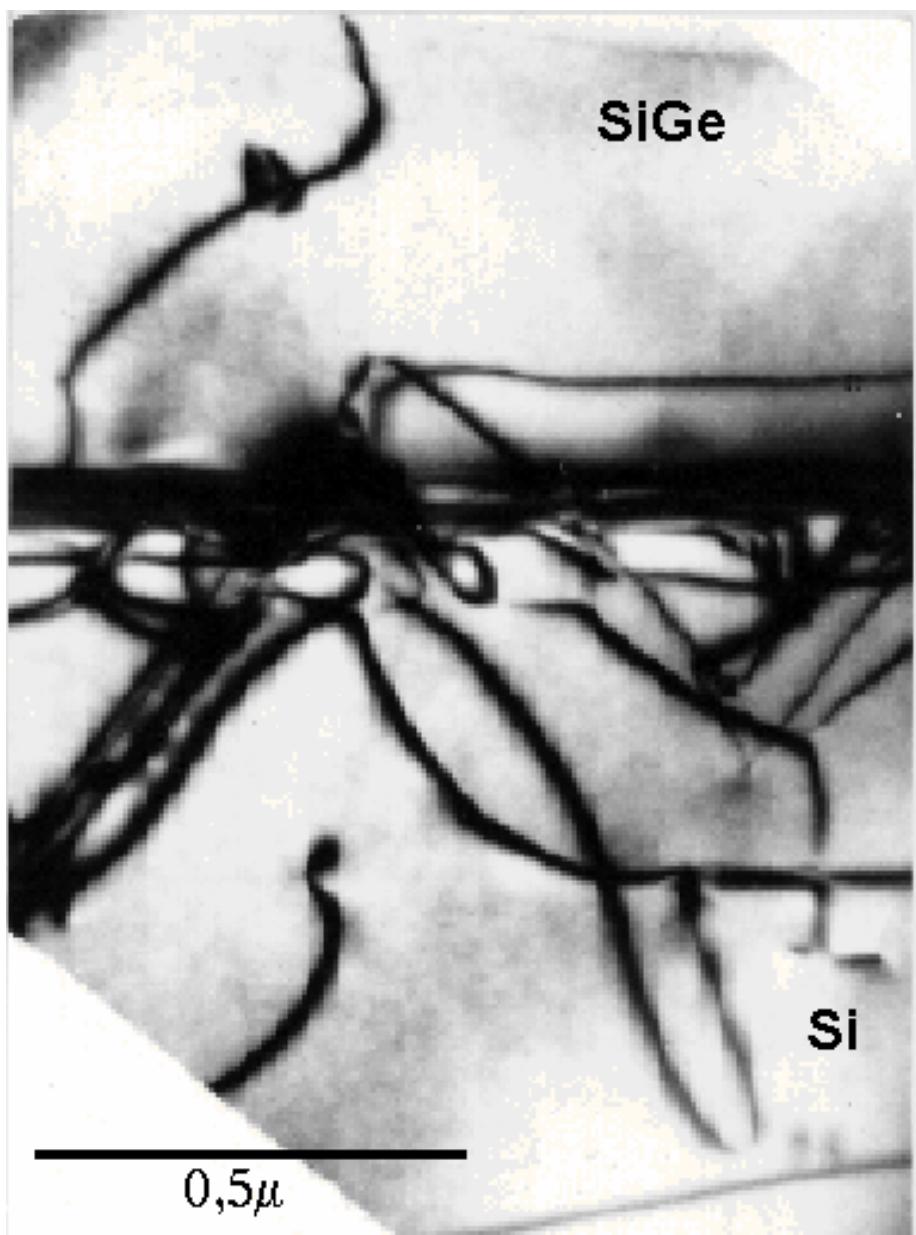


Рисунок 6-5. ПЭМ фотография поперечного сечения гетероструктуры SiGe/Si.

фото-возбуждении люминесценции в сигнал ФЛ дают вклад все эти три области. Причем величина каждого вклада зависит от нескольких параметров, таких как глубина проникновения света, биполярная диффузия вглубь структуры и время жизни неравновесных носителей в разных областях. Вообще говоря, в реальной структуре невозможно определить конкретный вклад каждой области. Поэтому мы произвели послойное стравливание структуры с одновременным контролем ФЛ. На Рис. 6-6 показаны спектры ФЛ, полученные при этом. Для наглядной иллюстрации влияния послойного стравливания было бы удобно выделить из общего сигнала ФЛ ее часть, связанную со слоем и сеткой ДН. С этой целью из спектров ФЛ образца 307 сделано вычитание последнего спектра, полученного после удаления слоя SiGe. Так как возбуждение ФЛ линией аргонового лазера 514.5 нм носит поверхностный характер, вклад подложки в ФЛ зависит, в общем случае, от толщины материала над подложкой и скоростью рекомбинации в нем. В отличие от слоя твердого раствора в ФЛ подложки всегда наблюдаются линии рекомбинации экситона в чистом кремнии, поэтому перед вычитанием спектр подложки, включающей также и ФЛ от дислокационных петель в подложке, нормировался на интенсивность экситонной линии в

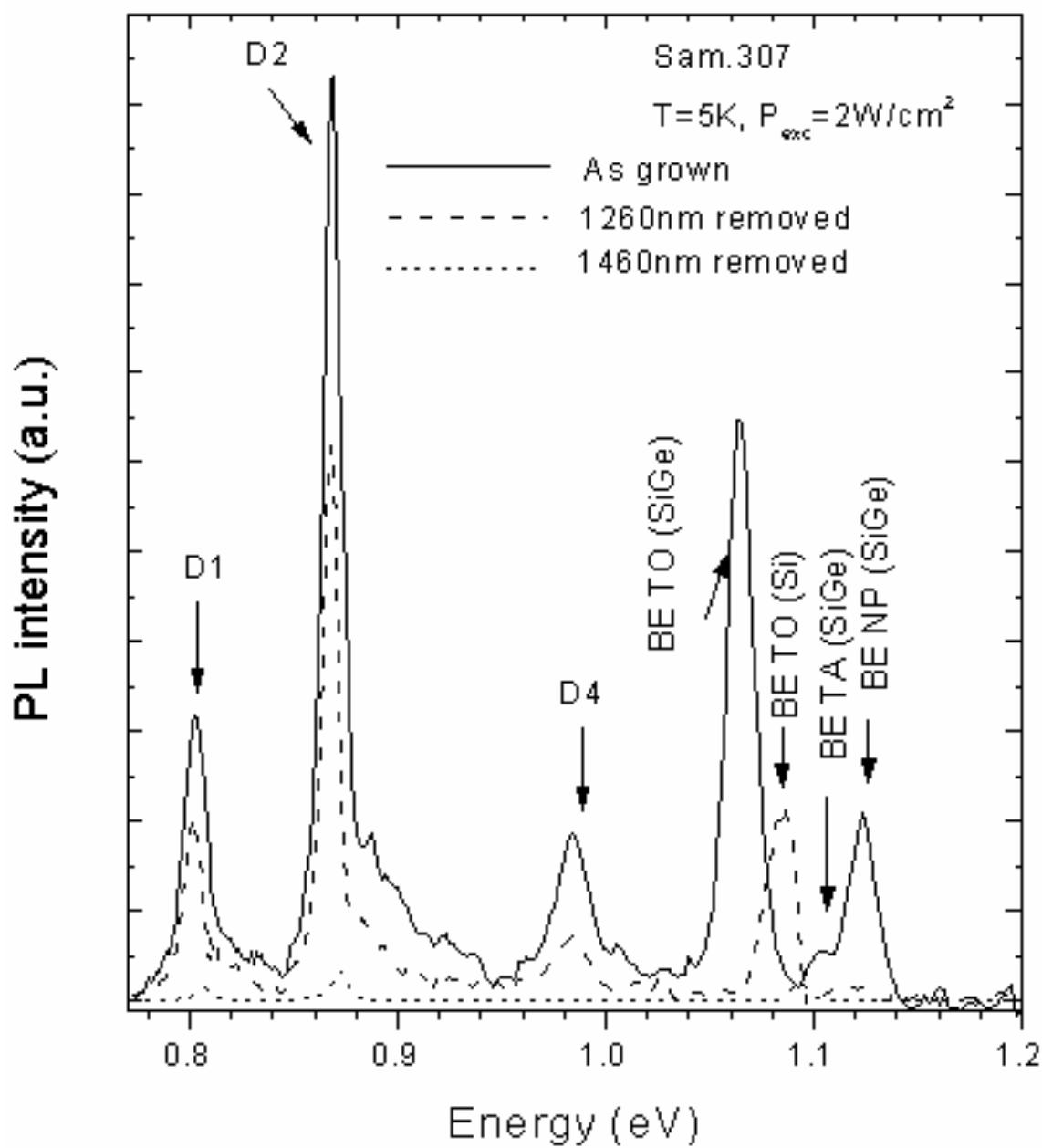


Рисунок 6-6. Изменение спектра ФЛ образца 307 при стравливании слоя SiGe. Спектры получены после вычитания вклада в ФЛ из подложки (см. текст). Сплошная линия - исходный спектр, пунктирная и точечная линии - после удаления 1260 нм и 1460 нм, соответственно

чистом кремнии. На рисунке 6-6 показана зависимость ДФЛ от величины снятого материала, полученная после указанной обработки спектров. Видно, что интенсивность линии Д4 убывает также как сигнал экситонной ФЛ из слоя SiGe, что указывает на связь линии Д4 с НД в слое. Напротив, линии Д1, Д2 слабо зависят от толщины удаленного слоя, но резко убывают после удаления области сетки ДН. Таким образом, мы можем заключить, что эти линии связаны с сеткой ДН. Этот результат согласуется с данными, полученными в работах [130, 131], по исследованию катодо люминесценции в кремнии с дислокациями, где было обнаружено, что линия Д1 особенно интенсивна в области пересечения дислокаций. Что касается линии Д2, было отмечено, что эта линия не наблюдается на изолированных дислокациях, но появляется в области скопления дислокаций. Другими словами, Д2 происходит от дефектов, возникающих при взаимодействии дислокаций. Как уже говорилось, при увеличении плотности дислокаций начинает доминировать линия Д1. В настоящее время не удалось установить, какие конкретно типы узлов связаны с линиями Д1. Тем не менее этот результат позволил определить модель рекомбинации на дислокации (Рис. 6-7), в которой первоначальный захват носителей

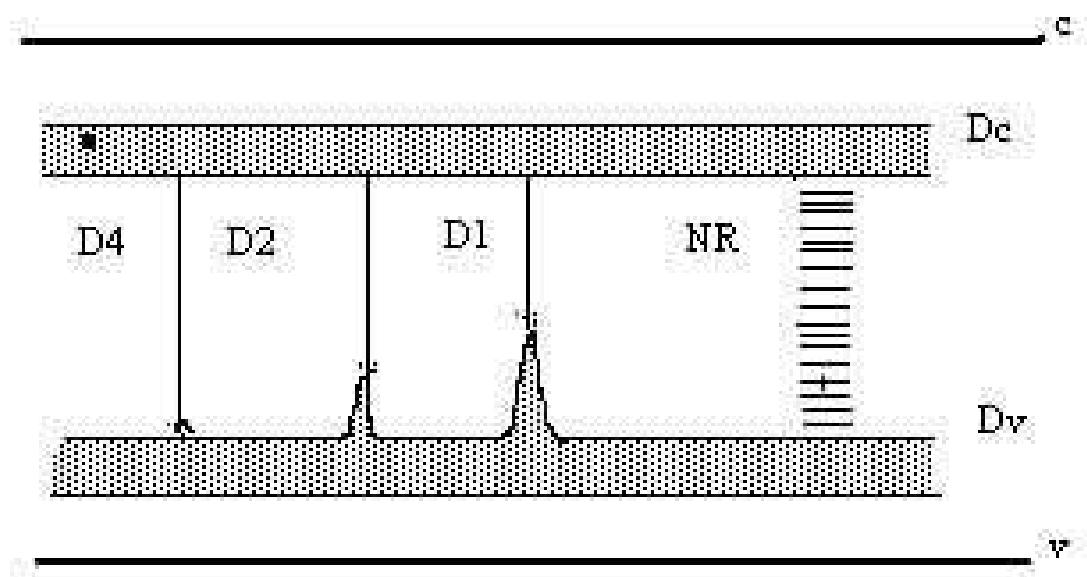


Рисунок 6-7. Схема рекомбинации на дислокации

происходит на протяженные участки дислокаций, где носители могут рекомбинировать на прямолинейных дислокационных сегментах, давая линию Д4, или двигаться вдоль дислокации до захвата на глубокие центры рекомбинации Д1 и Д2. Таким образом, соотношение интенсивности между этими линиями определяется некоторыми параметрами, как, например, вероятность рекомбинации на прямолинейном сегменте, скорость диффузии вдоль дислокационной линии, плотностью глубоких дефектов и т. д. Эта модель хорошо подтверждается данными Рис. 6-4. В образце с большой плотностью дислокационных пересечений незначительная часть носителей рекомбинирует на прямолинейных сегментах, а основная часть рекомбинации идет через глубокие центры. Некоторые предположения о структуре дефектов Д1 были высказаны недавно в теоретической работе Джонса [132], где была предложена модель стабильных кластеров междуузлий, внедренных в структуру дислокации. Достоинством этой модели можно считать совпадение симметрии таких кластеров с экспериментально полученной для Д1 и Д2 центров. Тем не менее, вопрос пока остается открытым.

6.2 О возможностях использования дислокационных состояний для изготовления излучающих диодов на основе кремния.

С практической точки зрения повышение эффективности рекомбинации в линии D_1 представляет большой интерес, так как эта линия попадает в окно прозрачности волоконной оптики. Как следует из предыдущего рассмотрения, для получения эффективного излучения в области D_1 , необходимо создать дислокационную структуру с большой линейной плотностью дефектов D_1 . Такие образцы были изготовлены методом пластической деформации. Для этой цели образцы с размерами $4 \times 4 \times 12 \text{ mm}^3$ были вырезаны из Si (Fz) с концентрацией бора $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и продеформированы сжатием вдоль оси $<123>$ при температуре 1050°C . Из центральной части этих образцов были вырезаны пластинки толщиной порядка 1мм для изготовления диода. Для приготовления диодов были использованы два разных метода: 1- диффузией из сплава Au:Sb . 2 - диффузией из P^2O^5 . В первом случае небольшой кусочек золота, легированного Sb , помещался на поверхность пластинки и нагревался до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$, что несколько выше температуры эвтектики. В результате образовывалась сильно легированная область п-

типа. Во втором случае использовалась стандартная эмульсия N250 для образования фосфорного стекла на поверхности пластиинки. Для этой цели образец смачивался эмульсией N250 и раскручивался на центрифуге со скоростью 12000 об/мин, чтобы получить слой нужной толщины. Затем образцы прогревались в течение 50 мин. при 125°C на воздухе. Последняя стадия диффузии проходила при 1100°C 60мин. в атмосфере Ar или N_2 . После этого формировалась меза-структура с помощью химического травления. Омические контакты к подложке р-типа приготавливались с помощью сплава Ga-Al, а к н-области прикреплялись контакты из Al.

Предварительная характеризация диодов методом ДЛТС не обнаружила дислокационных пиков [22,133]. В разных образцах обнаруживался сигнал ДЛТС, соответствующий концентрации ловушек меньше чем 10^{13} см^{-3} . Энергии активации для термического выброса носителей оказались близки к известным энергиям для центров, содержащих Fe, Mo [134,135], а также парам Si-B в р-типе [136] и комплексы P-V в н-типе [137]. На Рис.6-8а показаны спектры ФЛ образца, использованного для изготовления диода. При низкой температуре образец демонстрирует обычную люминесценцию: в спектре видны все четыре линии ДФЛ. При

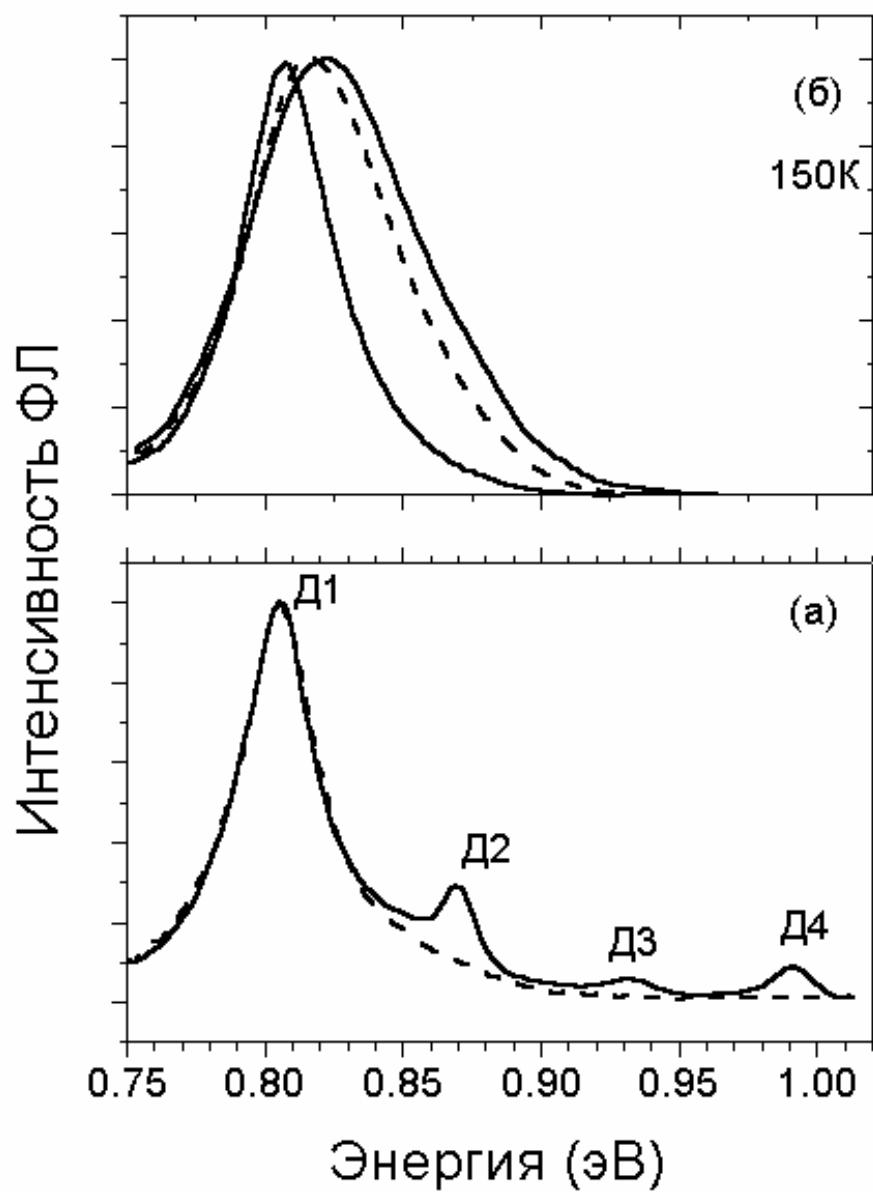


Рисунок 6-8. (а) Нормированные спектры ФЛ при 5К (сплошная кривая) и 50К (пунктирная кривая). Возбуждение линией Ar лазера с мощностью 6мВт/мм². (б) нормированные спектры того же образца при Т=150К для разных уровней возбуждения: кривая 1 - Ar - 20мВт/мм²; 2 - спектр ЭЛ, плотность тока 100mA/мм²; 2 - спектр ЭЛ при плотности тока 400mA/мм²; шкала энергии сдвинута на величину $E_g(0K) - E_g(150K)$, где $E_g(T)$ -ширина непрямой зоны в Si при температуре Т.

повышении температуры до 50К в спектре остается только линия D1, что типично для сильно деформированных образцов. При низком уровне возбуждения полуширина линии D1 слабо зависит от температуры, как показано на Рис. 6-9б. Сплошная кривая получена из формулы $dE = 33.5\text{мэВ} + 0.5\text{kT}$, что вообще говоря отличается от зависимости $33.5\text{мэВ} + 3\text{kT}/2$, которую можно ожидать при оптическом переходе из трехмерной зоны на глубокий уровень (пунктирная кривая 1 на Рис. 6-9б). Слабая зависимость полуширины от температуры означает, что в переходе участвуют два локализованных уровня. Измеренная зависимость положения линии ФЛ D1 как функция температуры показана пустыми квадратами на Рис. 6-9а. Сплошная линия 1 на Рис. 6-9а показывает расчетную температурную зависимость $E_g(T) = 362\text{мэВ}$, где $E_g(T)$ ширина непрямой зоны Si при температуре T. Очевидно, что при малом уровне возбуждения положение линии D1 следует температурной зависимости T_g . Если предположить, что это переход между локальными уровнями E_{D1c} и E_{D1v} , то сумма $E_{D1c} + E_{D1v}$ должна составлять 362мэВ. При низком уровне инжекции ($j < 10\text{mA/mm}^2$), распределение интенсивности в спектрах ЭЛ совпадает с ФЛ, но при повышении тока инжекции линия D1 становится шире и ее максимум смещается

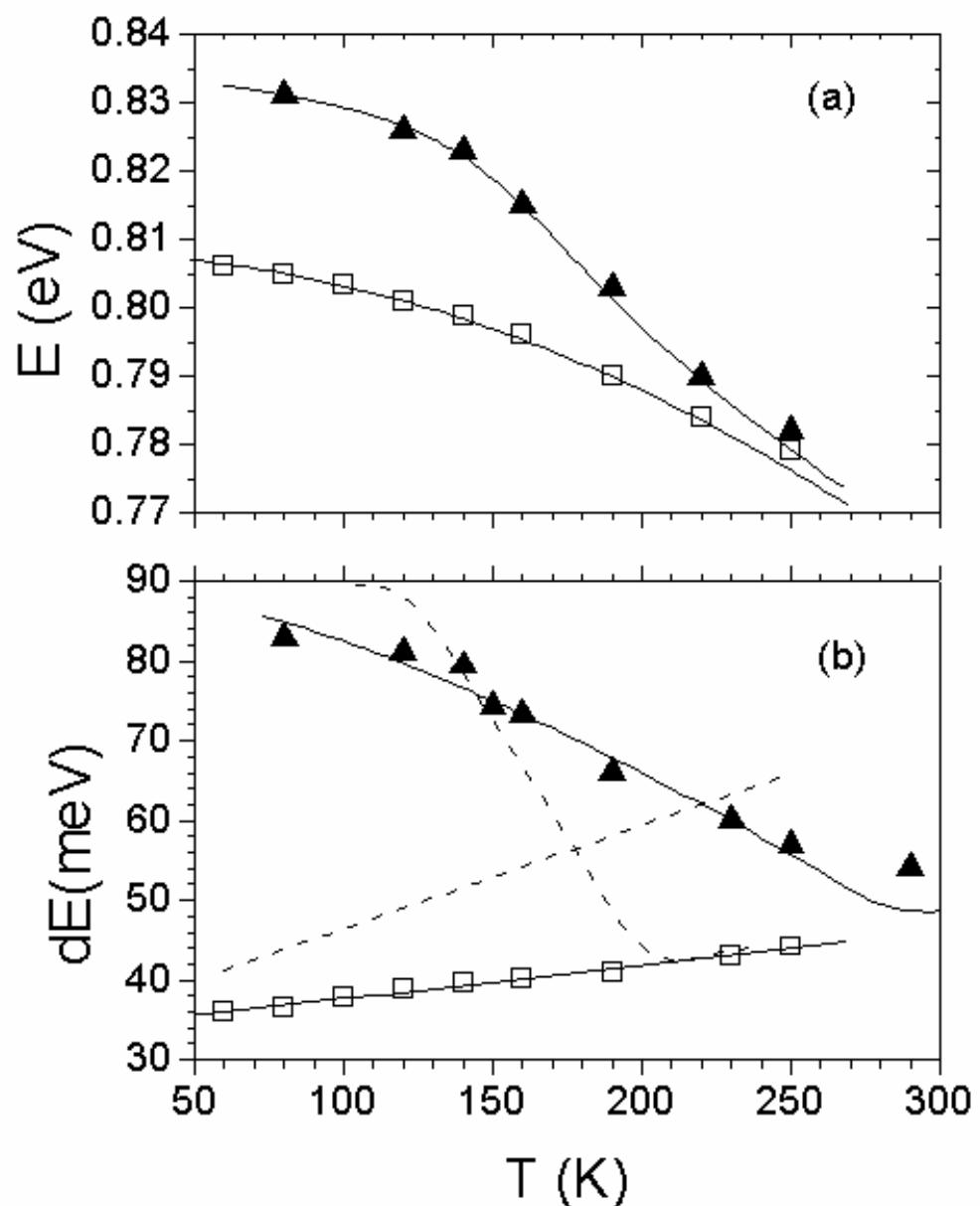


Рисунок 6-9. Температурная зависимость энергии $E(T)$ и полуширины $dE(T)$ линии $D1$. Кривая 1 – возбуждение Ar лазером, 20 мВт/мм^2 ; кривые 2 – ЭЛ, плотность тока 400 мА/мм^2 .

в сторону больших энергий (Рис. 6-8б). Энергетический сдвиг и полуширина полосы ЭЛ пропорциональна логарифму тока инжекции ($\ln j$) (Рис. 6-10а). Эффект уширения мог бы быть связан с возможным насыщением ЭЛ, однако из данных Рис. 6-10б видно, что интенсивность ЭЛ (A_{dE}) почти линейно зависит от тока инжекции ($A_{dE} \approx j^{(0.8 \div 0.9)}$). Нужно отметить, что при повышении температуры эффект уширения и смещения линии $D1$ уменьшается и спектральное распределение интенсивности становится похожим на ФЛ. Кривые (2) на Рис. 6-9а и 6-9б показывают температурную зависимость положения линии $D1$ и ее полуширины при токе инжекции 400 mA/mm^2 .

Температурная зависимость амплитуды люминесценции показана на Рис. 6-11. Кривые 1 и 2 соответствуют сигналу ЭЛ для двух разных диодов при плотности тока инжекции 400 mA/mm^2 , а кривая (PL) соответствует сигналу ФЛ при уровне возбуждения 100 mWt/mm^2 . Интересно отметить, что эффективность ЭЛ диода, изготовленного по методу 1 (кривая 1) почти в 10 раз ниже, чем для диода 2, изготовленного методом диффузии из поверхностного источника.

Сплошная и пунктирные кривые на Рис. 6-11 вычислены по формуле

$$E(T) = B / [1 + CT^3 / 2 \exp(-E_A / kT)], \quad (6-1)$$

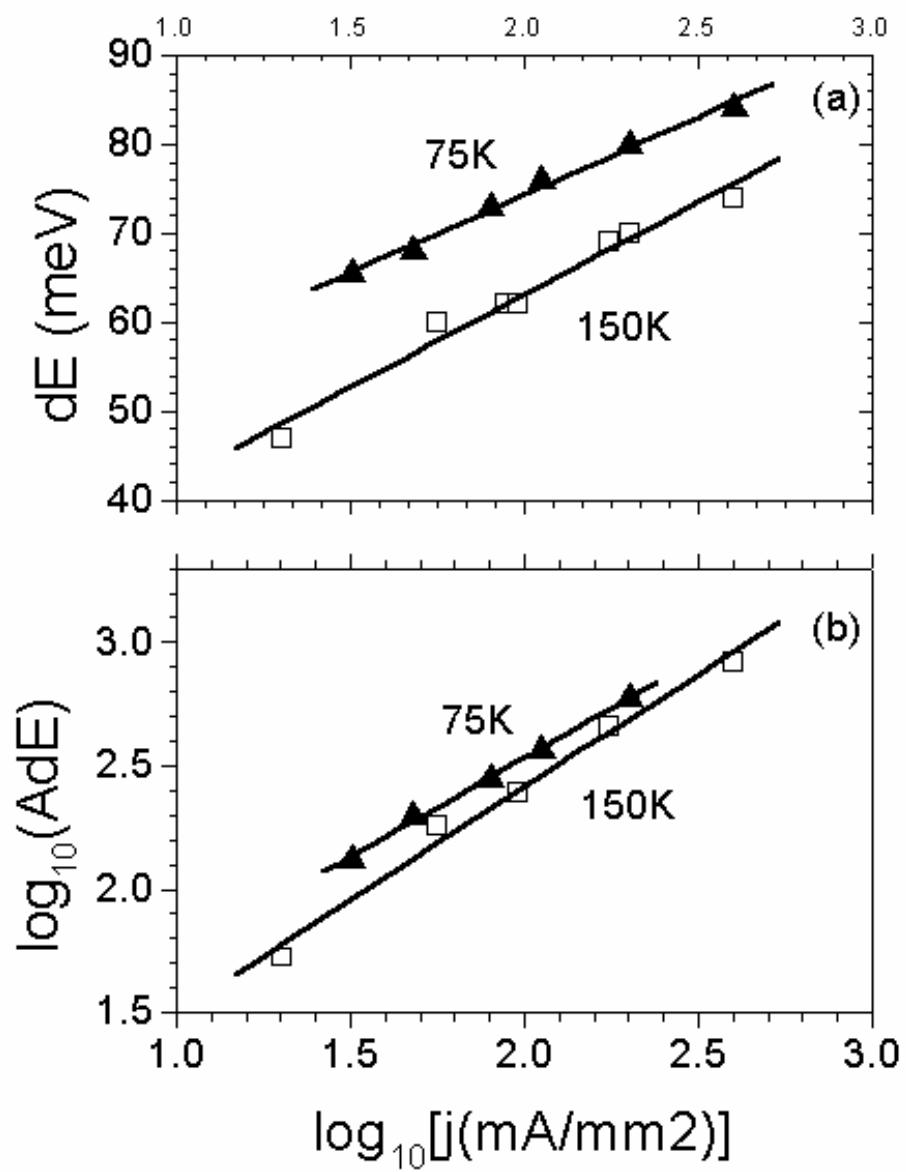


Рисунок 6-10. (а) – зависимость полуширины dE линии ЭЛ $D1$ от плотности тока j . (б) – зависимость интенсивности ЭЛ AdE от j .

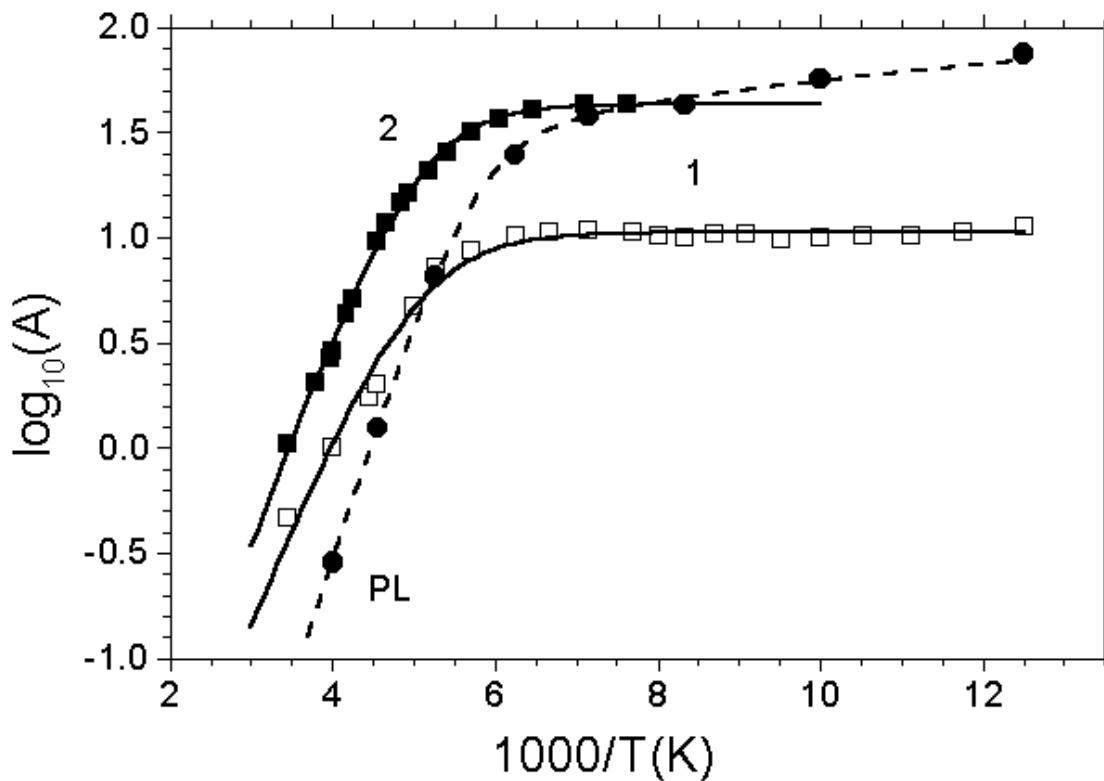


Рисунок 6-11. Температурная зависимость амплитуды линии Д1. Кривая 1 – ЭЛ диода, изготовленного диффузией Sb из сплава Au:Sb, ток диода 100mA; кривая 2 – ЭЛ диода, изготовленного диффузией Р из P_2O_5 , ток диода 50mA; кривая PL – ФЛ при возбуждении аргоновым лазером 100мВт.

где С и В температурно независимые коэффициенты. Энергия активации E_A оказалась равной 0.15 и 0.16 эВ для кривых 1 и 2, и 0.17 эВ для ФЛ. Эта величина энергии активации дает принципиальную возможность получить интенсивную фото- и электролюминесценцию на деформированных образцах.

Величина энергии активации для гашения линии D_1 , полученная нами, сильно отличается от данных работы [138], где измерялась температурная зависимость линий ФЛ D_1-D_4 в образцах FZ-Si р-типа, пластически деформированных при 900°C до 2%. Авторы работы [138] нашли, что температурный ход интенсивности ФЛ действительно описывается хорошо формулой (6-1), но получили значения энергии активации 7 мэВ для D_1 и около 4 мэВ для линий D_2-D_4 . В образцах, сильно деформированных при температуре $750 - 850^\circ\text{C}$ [70], соответствующая энергия составляла 10 мэВ для D_1 . Во всех образцах, исследованных в работах [70, 138], интенсивность дислокационных линий, включая D_1 , начинала уменьшаться с температуры $>30\text{K}$, тогда как в наших образцах существенное уменьшение наблюдалось при $T>140\text{K}$.

Объяснение такого сильного расхождения в энергии активации оказалось возможным в модели, предложенной нами в 1995 г. [139], схема которой

показана на Рис. 6-7. Основные постулаты модели заключаются в трех утверждениях:

- центры, ответственные за линии люминесценции D_1 - D_4 принадлежат дислокационной линии;
- существует распределение центров D_1 по энергии за счет вариации локальной деформации и электрического поля, такое, что уровень дырок изменяется в пределах от $E_v + E_{max}$ до $E_v + E_{min}$;
- перераспределение дырок между D -центрами возможно не только через v -зону, а также при термическом возбуждении в дислокационные энергетические состояния выше некого уровня E_m , который можно назвать краем уровня протекания.

Выше говорилось о том, что при плотности дислокаций $N_D > 10^6 \text{ см}^{-2}$ основной поток рекомбинации идет через дислокации. Тем не менее квантовый выход излучения в нашем случае не превышал 10^{-5} . Это означает, что имеется несколько безызлучательных каналов рекомбинации, причем часть центров безызлучательной рекомбинации находится на дислокации. В работе [139] обсуждалась модель двух глубоких состояний, связанных с D_1 , однако ряд экспериментальных данных [70, 120, 140] свидетельствует в пользу преобладающей роли одного глубокого состояния. Это не меняет суть рассуждений, поскольку ключевым моментом

является возможность захваченного на дислокацию носителя двигаться вдоль дислокационной линии, если его энергия находится в пределах уровня протекания. Это допущение позволяет легко объяснить приведенную в [70, 138], значительно меньшую по сравнению с полученной нами, энергию активации для гашения D_1 линии. Время жизни дырки, возбужденной с глубокого уровня центра D_1 определяется вероятностью захвата на безызлучательный центр, находящийся на дислокации. Если плотность таких центров достаточно велика, как это, по-видимому, было в работах [70, 138] из-за низкой температуры деформации, то дырка уходит из процесса излучательной рекомбинации. В нашем случае образцы во-первых деформировались до значительной степени деформации, что давало большую линейную концентрацию центров D_1 , во-вторых отжигались при высокой температуре, что существенно понижает концентрацию безызлучательных центров [22, 133]. Таким образом, малая энергия активации, полученная в [70, 138] есть не глубина центра, а зазор до уровня протекания. В этом смысле энергия, полученная нами также не означает глубины центра. Разумеется это весьма упрощенная картина истинных процессов рекомбинации на дислокациях,

однако она удовлетворительно объясняет большой разброс для энергии гашения линии Д1. Интересно отметить, что роль диффузии вдоль дислокационной линии проявляется также и в измерении времени спада ДФЛ. В [140] было обнаружено, что время спада линии Д1 в несколько раз превышает соответствующее время для Д4. Этот результат естественно объясняется существованием дополнительного процесса диффузии для рекомбинации на центре Д1. Таким образом, дислокации представляются перспективным источником для получения эффективной ЭЛ на диодах, целиком изготовленных на основе Si. Ниже перечислены свойства дислокаций, свидетельствующих в пользу этого утверждения:

- ◆ Эффективность захвата неравновесных носителей и экситонов за счет дальнодействующих упругих полей напряжений.
- ◆ Введение дислокаций приводит к быстрому гашению экситонной люминесценции и к одновременному появлению нового излучения в диапазоне 0.8 - 1 эВ.
- ◆ Интенсивность новой полосы быстро растет с увеличением плотности дислокаций и значительно превышает экситонную при плотности дислокаций $> 10^6 \text{ см}^{-2}$.

- ◆ Температурная стабильность дислокационного излучения значительно больше экситонного излучения. Особенно это относится к линии D₁ с энергией 0.81 эВ (1530 нм), которая практически совпадает с окном прозрачности волоконной оптики.
- ◆ Дислокационная люминесценция имеет короткое время жизни, что является важной характеристикой для изготовления оптоэлектронных приборов.

Глава 7. Структурные дефекты в монокристаллах фуллеритов C₆₀ и их связь с дислокациями.

7.1. Структурные особенности фуллерита C₆₀ и роль фазовых переходов в генерации дефектов.

Несмотря на то, что основные свойства фуллерена C₆₀ хорошо изучены, детальное представление о нижайших возбужденных состояниях, которые в значительной степени определяют свойства этого интересного материала, пока отсутствует. Их исследование затрудняется присутствием дефектов структуры, природа которых пока тоже неизвестна. Генерация этих дефектов отчасти обусловлена специфическими свойствами фуллеритов.

Молекулы C₆₀ в кристалле связаны между собой, в основном, Ван-дер-Вальсовым взаимодействием и в этом смысле кристаллы C₆₀ относятся к типичным молекулярным кристаллам. В то же время, по своим электронным свойствам кристаллы C₆₀ находятся в пограничной области между "классическими" молекулярными кристаллами (такими, как нафталин) и "классическими" полупроводниками, что вызывает к ним большой интерес.

Высокая симметрия, почти сферическая форма молекулы C_{60} и слабое межмолекулярное взаимодействие приводит к интересным особенностям этих кристаллов, связанным с ориентационным упорядочением молекул. Согласно многочисленным рентгеновским данным и данным по рассеянию нейтронов (см., например, [141] и ссылки там же), при температуре выше 260К, центры молекул образуют гранецентрированную кубическую ГЦК решетку $Fm\bar{3}m$ симметрии, которая, в принципе, несовместима с симметрией молекулы C_{60} . Эта особенность приводит к возможности статического или динамического беспорядка в ориентации молекул (но не в положении их центров), сохраняющего усредненную ГЦК симметрию. Согласно имеющимся на сегодняшний день данным, молекулы C_{60} при температуре выше 260К быстро (с частотой порядка 10^9 Гц [142]) вращаются вокруг всех своих осей, что и обеспечивает ГЦК симметрию. Рентгеновские измерения показывают, что при понижении температуры до 250–260К свободное вращение молекул прекращается и устанавливаются определенные корреляции между ориентациями соседних молекул.

Это событие происходит в виде фазового перехода с изменением энталпии ΔH порядка 8 –

9.5 Дж/гр (т.е. около 0.11 эВ на молекулу) [143-145]. Хотя эта скрытая теплота перехода и невелика, она указывает на то, что это переход первого рода. Расположение центров молекул меняется при этом незначительно (постоянная решетки уменьшается на 0.3%, с $a=14.154\text{ \AA}$ до $a=14.111\text{ \AA}$) [146, 147], что приводит к генерации деформационных дефектов структуры. Частичное ориентационное упорядочение молекул приводит к сильному понижению симметрии кристалла до Рa3 и решетка становится простой кубической (ПК) с базисом из 4 различно ориентированных молекул [141, 147, 148].

Причина этого фазового перехода заключается в наличии нецентральной части межмолекулярного взаимодействия. Минимуму энергии соответствует ориентация при которой область повышенной электронной плотности (двойная связь соединяющая пентагоны) одной молекулы находится напротив области пониженной электронной плотности (центра пентагона (PF) или центра гексагона (HF)) соседней молекулы.

При температуре ниже точки ориентационного фазового перехода $T_c \approx 259\text{ K}$, соседние молекулы ориентированы в одной из этих двух конфигураций - PF или HF. Наиболее выгодной является PF конфигурация, однако HF конфигурация всего на ΔG

=10 мэВ выше по энергии, чем РF [148, 149]. Поэтому, при температурах ниже T_c в кристалле остается некоторый ориентационный беспорядок: часть молекул находится в НF конфигурациях, а часть молекул - в РF конфигурациях. Для перехода из одной конфигурации в другую необходимо преодолеть энергетический барьер порядка $\Delta E_{РH} = 0.25 - 0.3$ эВ. При температуре $T_c > T > 0$ молекулы совершают термоактивированные переходы между РF и НF конфигурациями. В результате, заселенность РF конфигурации p возрастает при понижении температуры как

$$p = 1 / (1 + \exp(-\Delta G / kT)) \quad (7-1)$$

где ΔG порядка 10 мэВ (см. [148, 149]). Однако, поскольку величина барьера $\Delta E_{РH}$ достаточно велика, частота перескоков НF-РF быстро падает с температурой и при температурах ниже 85-90К становится пренебрежимо малой. Поэтому, при понижении температуры ниже этой температуры заселенность РF конфигурации в силу кинетических причин перестает следовать формуле (7-1) и "замораживается" на уровне порядка 85%. Эта фаза получила название "ориентационного стекла". Фактически это означает наличие в кристалле т.н. ориентационных дефектов структуры.

Несмотря на большое число рентгеновских, нейtronографических и калориметрических исследований, некоторые детали ориентационного упорядочения в кристаллах C_{60} пока еще остаются невыясненными. В частности, неясна природа некоторых аномалий в температурных зависимостях интенсивностей рентгеновских рефлексов [148], неясно, каков радиус корреляции в фазе "ориентационного стекла" (т.е. действительно ли это стекло), непонятно почему температура ориентационного фазового перехода довольно сильно (на несколько градусов) варьируется от образца к образцу и ширина перехода также иногда достигает 3-5 градусов (см. например [144, 150-152]). Многие авторы связывают размытие и сдвиг перехода с наличием примесей. Разумеется, в некоторых случаях это действительно так. Однако, по нашим данным, даже в монокристаллах выращенных в вакууме из высокочистого сырья может наблюдаться заметный сдвиг перехода и его "размытие" по температуре.

Поскольку при ориентационном фазовом переходе должно заметно меняться перекрытие электронных волновых функций соседних молекул, это должно сильно сказываться на электронных свойствах кристаллов C_{60} , особенно на тех, которые связаны с наличием электронных зон и

транспортом электронов и экситонов. Действительно, по данным [153] край фотопроводимости (ФП) кристаллов C_{60} при $150 < T < 250$ К соответствует энергии 1.7 эВ, а при $T > 260$ К (температура ориентационного фазового перехода) начинает вырастать пик ФП при 1.65 эВ. Однако это происходит плавно, непороговым образом, и поэтому неясно, связано ли это с фазовым переходом или является случайным совпадением. В работе [151] на кристаллических пленках C_{60} наблюдалось аномально резкое (на 10%) падение поглощения в области энергий 2.4 - 2.8 эВ при увеличении температуры в интервале 230 - 260 К. Авторы объясняют этот эффект тем, что оптические переходы в этой области энергий запрещены в изолированной молекуле и становятся частично разрешенными за счет искажения симметрии молекул, которое резко увеличивается ниже точки фазового перехода. Однако эти измерения проводились на пленках, структура которых, как правило, несовершенна. Кроме того, были исследованы лишь оптические переходы в области больших энергий. Поэтому представляет интерес исследовать поведение нижайших возбужденных состояний на совершенных монокристаллических образцах.

Наиболее эффективным методом исследования нижайших возбужденных состояний является измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров поглощения в области края фундаментального поглощения.

Фотолюминисценция (ФЛ) изолированной молекулы C_{60} определяется оптическими переходами между наинизшими пустыми (LUMO) и наивысшими заполненными (НОМО) электронными уровнями (орбиталями) молекулы. Согласно теоретическим расчетам (см. например [154–156]), имеются три нижайших (LUMO) уровня синглетных электронных возбуждений молекулы C_{60} симметрия которых соответствует неприводимым представлениям T_{1g} , T_{2g} и G_g точечной группы симметрии I_h . Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (НОМО) состояния A_g . Расчетное энергетическое положение T_{1g} , T_{2g} и G_g LUMO уровней столь близко, что теория не позволяет однозначно определить порядок их следования. Например, вычисления по программе ARGUS (см. [157]) дают для этих уровней энергии 1.86, 1.90 и 1.93 эВ, вычисления [158] дают 2.10, 2.17 и 2.23 эВ, а в работе [154] методом CNDO/S получены значения 2.33, 2.29 и 2.34 эВ. Кроме синглетных возбужденных состояний имеются уровни триплетных электронных возбужденных состояний, наинизшими из которых являются

соответственно $^3T_{1g}$ и $^3T_{1g}$. Триплетные уровни лежат несколько ниже синглетных (примерно на 0.2 эВ). В силу одинаковой четности основного A_g и нижайших возбужденных состояний T_{1g} , T_{2g} и G_g , однофотонные переходы между ними дипольно запрещены. Поэтому, оптические переходы между НОМО и ЛУМО уровнями в изолированной молекуле возможны лишь с возбуждением внутримолекулярных колебательных мод молекулы C_{60} нечетной симметрии [154, 159, 160], причем переходы 1A_g - $^1T_{1g}$ разрешены с участием a_u , t_{1u} и h_u колебаний, а переходы 1A_g - $^1T_{2g}$ с участием g_u и h_u колебаний. Таким образом, для изолированной молекулы спектры ФЛ представляют собой серию линий с энергиями $E_{0-0} - \hbar\omega_{vibr}$, а спектры поглощения (и спектры возбуждения ФЛ) представляют собой серию линий с энергиями $E_{0-0} + \hbar\omega_{vibr}$, где ω_{vibr} - частоты соответствующих внутримолекулярных колебательных мод а E_{0-0} разница энергий НОМО и ЛУМО орбиталей (см. например [161]).

Электронный спектр кристаллического C_{60} должен отличаться от спектра изолированной молекулы в силу межмолекулярных взаимодействий. В стандартном одноэлектронном приближении из основного 1A_g НОМО уровня должна сформироваться полностью заполненная валентная зона, а из незаполненных молекулярных ЛУМО орбиталей должны

сформироваться зоны синглетных и триплетных экситонов и зона проводимости. Дно зоны проводимости должно, естественно, лежать выше дна зоны синглетных экситонов на величину энергии связи экситона, которая по грубым оценкам составляет 0.3-0.4 эВ. Перекрытие электронных волновых функций соседних молекул в кристалле невелико и зоны разрешенных энергий довольно узкие (порядка 0.5 эВ). Это означает, что электрон-электронные корреляции и поляронные эффекты могут оказывать очень существенное влияние на электронный спектр и электронные свойства кристаллов C_{60} . Таким образом, пока до конца не ясно в какой степени кристаллический C_{60} можно рассматривать как "обычный" полупроводник с одноэлектронными энергетическими зонами. Неясно также, в какой мере искажение симметрии молекул за счет межмолекулярных взаимодействий делает разрешенными безвибронные оптические 0-0 переходы в реальном кристалле.

Экспериментально, в спектрах ФЛ кристаллов C_{60} наблюдается богатый набор линий в интервале энергий от 1.9 до 1 эВ. В работах [157, 160] линии ФЛ были приписаны рекомбинации свободных синглетных экситонов Френкеля с участием различных внутримолекулярных колебательных мод (см. Таблицу 1). В [162] было обнаружено что

интенсивность ряда линий в спектрах ФЛ кристаллов C_{60} меняется от образца к образцу и даже от места к месту в одном образце. На этом основании часть линий ФЛ была приписана экситонам Френкеля, локализованным на кристаллических дефектах [162, 163]. При этом предполагалось, что как и для свободных молекул, вероятность 0-0 переходов пренебрежимо мала и наблюдаемые линии ФЛ смещены по энергии от электронных 0-0 переходов на энергию внутримолекулярных колебаний h_u и t_{1u} . С другой стороны, в [164] было показано, что часть линий ФЛ можно интерпретировать в терминах безвибронных 0-0 переходов, соответствующих рекомбинации синглетных экситонов на глубоких ловушках.

В области энергий ниже 1.6 эВ можно ожидать наличие линий ФЛ связанных с рекомбинацией триплетных экситонов. Измерения оптического поглощения на триплетных экситонах и эксперименты по ЭПР дают относительно короткое время жизни этих экситонов - от 40 μ сек до нескольких сотен μ сек [165, 166], что говорит о высокой эффективности безызлучательных процессов. В связи с этим возможность наблюдения люминесценции триплетных экситонов кажется весьма проблематичной. Однако, искажение

симметрии молекул может привести (как и в случае синглетных экситонов) к сильному увеличению вероятности излучательной рекомбинации триплетных экситонов. Действительно, в [167] было обнаружено, что триплетная фосфоресценция очень слаба в растворе C_{60} в метилциклогексане, но резко усиливается в растворе C_{60} в $N'N$ -диэтиланилине. Насколько нам известно, первое успешное наблюдение ФЛ триплетных экситонов в кристаллах C_{60} было выполнено в работе [168], где были обнаружены линии с энергиями 1.501; 1.467; 1.450; 1.439; и 1.406 эВ. Эти линии были приписаны рекомбинации триплетных экситонов на двух типах ловушек, причем, линии 1.439 и 1.406 эВ были приписаны рекомбинации на глубоких ловушках, образованных парами (димерами) молекул C_{60} .

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи оптических свойств монокристаллов фуллерита C_{60} со структурными переходами и дефектами, генерируемыми в процессе структурных переходов и при росте кристаллов.

7.2 Оптические исследования структурных фазовых переходов.

Рассмотрим особенности спектров поглощения кристаллов C_60 , измеренных при низкой температуре. На Рис. 7-1 показан типичный спектр поглощения $K(E)$ кристалла C_{60} , измеренный при температуре 10 К. Данный спектр является результатом нескольких измерений на монокристаллических пластинках разной толщины, выращенных в одной ампуле. Спектр поглощения монокристалла имеет сложную структуру, состоящую из большого числа перекрывающихся линий. В Таблице 7-1 приведены параметры линий, полученные путем разложения низкотемпературного спектра на гауссианы, а также положение и ширина огибающих контуров, использованных для исследования температурной зависимости неразрешенных групп линий.

Показанный на Рис. 7-1 спектр поглощения можно разбить на две области, помеченные на рисунке D, FE.

В области 1.65 - 1.8 эВ (D) наблюдается довольно слабое поглощение ($K < 100 \text{ см}^{-1}$). Мы полагаем, что это поглощение обусловлено собственными дефектами кристалла, соответствующими глубоким электронным

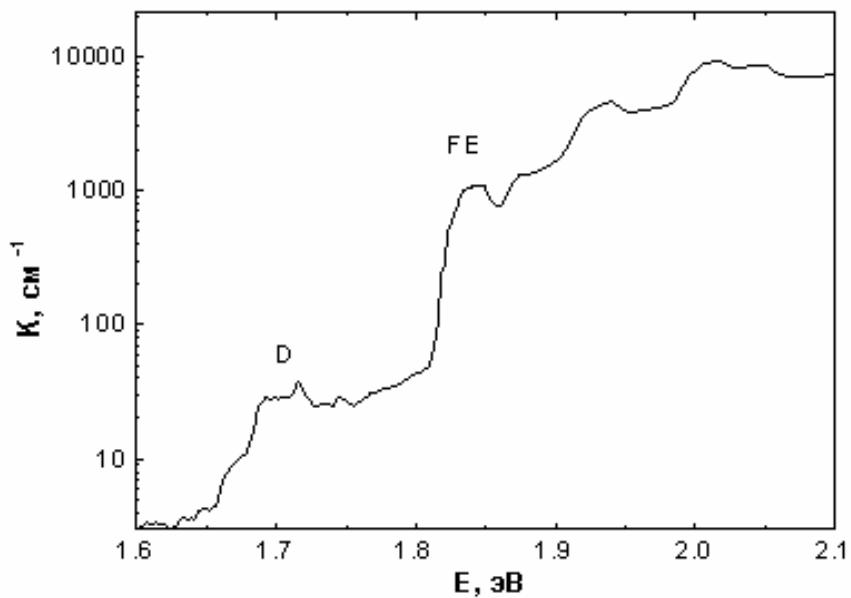


Рисунок. 7-1 Зависимость $\log (K)$ от энергии фотонов E , где $K(E)$ - коэффициент поглощения кристалла C_{60} , измеренный при $T=10\text{K}$. Пунктирная часть измерена на поликристаллической пленке.

(и экситонным) ловушкам. Д-поглощение имеет ярко выраженную структуру, и состоит из нескольких перекрывающихся линий, положение которых очень хорошо воспроизводится в разных образцах. Однако, интенсивность этих линий сильно отличается в разных образцах, варьируясь от 10 до 100 см^{-1} . Природа обсуждаемых дефектов пока не ясна. Не исключено, что эти дефекты содержат пары молекул, связанных слабыми ковалентными связями.

Поглощение FE в области энергий от 1.82 до 2.1 эВ хорошо воспроизводится от образца к образцу как по интенсивности поглощения, так и по своей структуре. Мы полагаем, что это поглощение соответствует возбуждению свободных синглетных экситонов.

На Рис. 7-2 показан спектр ФЛ совершенного монокристалла C60 при низкой температуре. Хорошо видно, что самая коротковолновая линия ФЛ имеет энергию около 1.82 эВ, и, по-видимому, соответствует прямому возбуждению экситона Френкеля.

Эта интерпретация хорошо коррелирует с разнообразными данными других авторов, в частности с результатами измерений спектров фотовозбуждения люминисценции. В [170, 171] было показано, что имеющиеся в спектрах

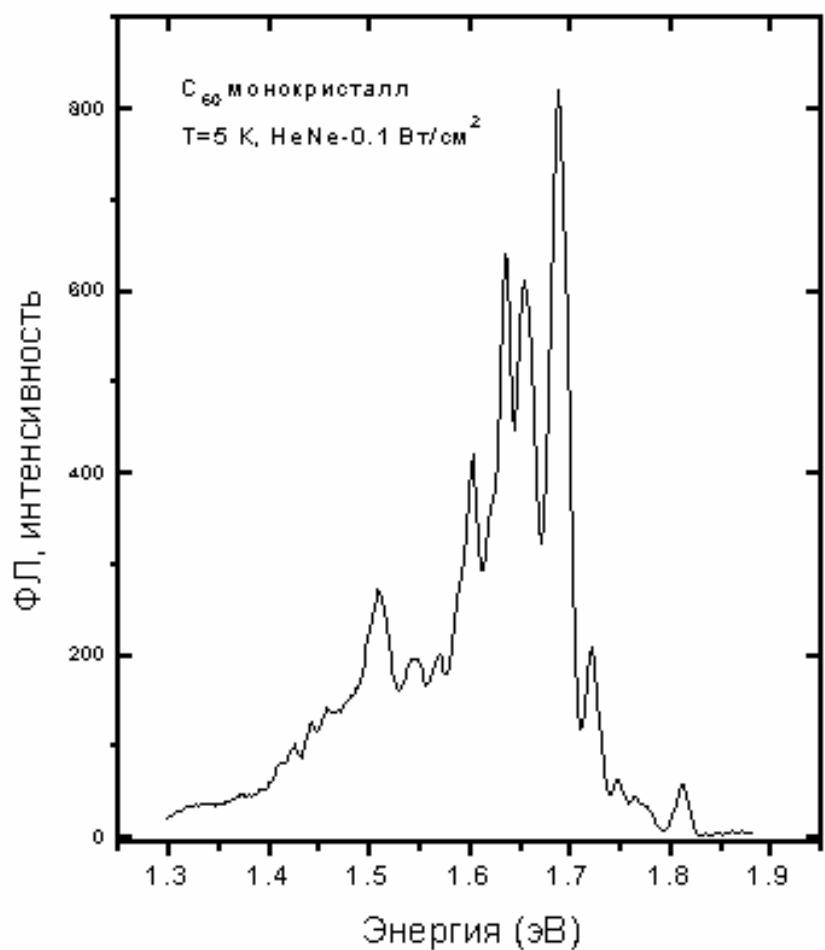


Рисунок.7-2 Спектр ФЛ совершенного кристалла фуллерита С60, измеренный при T=5 К.

фотолюминисценции (ФЛ) многочисленные линии могут быть разбиты по крайней мере на два класса: семейство линий с краем фотовозбуждения 1.65 эВ и семейство линий с краем возбуждения 1.815 эВ. Спектры возбуждения линий ФЛ из первой группы имеет несколько перекрывающихся линий, положение которых совпадает с положением линий D-поглощения в области 1.65 - 1.8 эВ. Таким образом, первая группа линий ФЛ соответствует экситонами на глубоких дефектах, дающих D-поглощение.

Край спектра возбуждения второй группы линий ФЛ совпадает с краем "сильного" поглощения кристалла, начинающегося с 1.815 эВ (область FE). Эта группа линий ФЛ включает в себя довольно слабую линию 1.815 эВ и ряд линий в меньших энергиях, самими интенсивными среди которых являются линии 1.724 эВ и 1.636 эВ. Тот факт, что положение линии ФЛ 1.815 эВ практически совпадает с краем "сильного" поглощения позволяет предположить, что эта линия соответствует чисто электронным 0-0 переходам при рекомбинации свободных экситонов (или экситонам на очень мелких ловушках). Следующие линии этой ФЛ-серии соответствуют вибронным повторениям первой линии, т.е. электронным переходам сопровождающимся возбуждением

колебательных внутримолекулярных мод. В этом предположении интенсивные линии ФЛ 1.724 и 1.636 эВ соответствуют возбуждению хорошо известных молекулярных колебательных мод h_u (90 мэВ) и t_{1u} (178 мэВ) в полном согласии с вычислениями [172].

Исходя из этой точки зрения мы должны предположить, что полоса поглощения с краем 1.815 эВ (и максимумом на 1.840 эВ) также соответствует чисто электронным 0-0 переходам с возбуждением свободных синглетных экситонов. Тогда две наиболее интенсивные FE полосы поглощения с максимумами на энергиях 1.930 и 2.001 эВ можно интерпретировать как вибронные повторения 0-0-полосы, т.е. как те же электронные переходы сопровождающиеся возбуждением колебательных мод h_u (90 мэВ) и t_{1u} (178 мэВ).

На низкотемпературном спектре поглощения хорошо видно, что полоса с максимумом 1.840 эВ имеет слабо разрешенную структуру, которая хорошо воспроизводится в разных кристаллах. Разложение этой полосы на гауссианы показало, что ее можно представить как суперпозицию трех линий, положение и интенсивность которых перечислены в Таблице 7-1. Интересно отметить, что полосы вибронных повторений также хорошо

описываются суперпозицией трех линий с тем же интервалом между ними, но смещенными по энергии на величину соответствующего молекулярного колебания. По поводу возможной интерпретации этих линий можно высказать следующие соображения. Первая линия с энергией 1.825 эВ является 0-0 переходом, а две другие линии, смещенные от первой на 10 и 25 мэВ соответственно, являются фоноонными повторениями первой линии с участием кристаллических фононов. Однако эта интерпретация является маловероятной так как энергии соответствующих кристаллических колебаний, измеренные по неупругому рассеянию нейтронов, оказываются существенно меньше [173-175]. Другое возможное объяснение может быть связано с особенностью поведения плотности состояний в экситонной зоне молекулярных кристаллов [176, 177]. В этом случае структура полос 1.840 эВ может отражать структуру плотности состояний в экситонной зоне.

Как видно на Рис.7-1., кроме упомянутых трех полос FE поглощения наблюдается еще одна серия из трех полос меньшей интенсивности: 1.879, 1.969 и 2.049 эВ, сдвинутых относительно первой серии полос примерно на 40-45 мэВ. Интерпретация этой серии менее очевидна. Вообще говоря, среди богатого набора колебательных мод

молекулы можно найти подходящие колебательные моды, которые могут объяснить наличие обсуждаемых линий поглощения. В частности, согласно работе [172] колебание $\hbar\nu$ (430 см⁻¹) может давать электрон-вибронную полосу. Однако возможно и следующее альтернативное объяснение:

Экситонная зона кристалла сформирована из нижайших незаполненных (LUMO) орбиталей молекул C₆₀. Согласно теоретическим расчетам (например [172, 174, 178-180]), в молекуле C₆₀ имеются три LUMO уровня синглетных электронных возбуждений молекулы, симметрия которых соответствует неприводимым представлениям T_{1g}, T_{2g} и G_g точечной группы симметрии I_h. Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (HOMO) состояния A_g. Расчетное энергетическое положение этих уровней очень близко и они могут давать серии линий поглощения, сдвинутые относительно друг друга. Вычисления по программе ARGUS (см. [179]) дают для уровней T_{1g} и T_{2g} энергии 1.86, 1.90 эВ, а вычисления [180] дают 2.10 и 2.17 эВ. Хотя точность вычислений не очень велика, порядок величины зазора между уровнями (40-70 мэВ), хорошо коррелирует с наблюдаемой разницей 48 мэВ между сериями линий поглощения. Считая, что первая группа линий отвечает переходам в T_{1g},

вторую серию линий можно, в принципе, приписать соответствующим переходам в T_{2g} .

Перейдем теперь к температурным особенностям спектров поглощения. Ниже мы будем, в основном обсуждать поведение полосы поглощения с максимумом около 1.84 эВ, связанной как мы предполагаем, с чисто электронными переходами в дно зоны синглетных экситонов. На Рис. 7-3 показаны некоторые спектры поглощения одного из монокристаллов, измеренные при повышении температуры образца от 10К до 300К.

Для того, чтобы проанализировать полученную температурную зависимость более подробно, мы использовали компьютерное разложение показанных на Рис. 7-3 спектров поглощения на три гауссовых линии (с энергиями порядка 1.84, 1.88 и 1.93 эВ). На самом деле, как обсуждалось выше, на кривой 1 видно, что каждая из этих линий имеет некоторую плохо разрешенную внутреннюю структуру, которая становится менее выраженной при повышении температуры. В интересующем нас интервале $T > 70\text{K}$, эта структура замыкается настолько, что спектры хорошо описываются тремя гауссовыми линиями и более детальный их анализ некорректен.

Поведение полуширины и положения линии "1.84 эВ", определяющей край экситонного

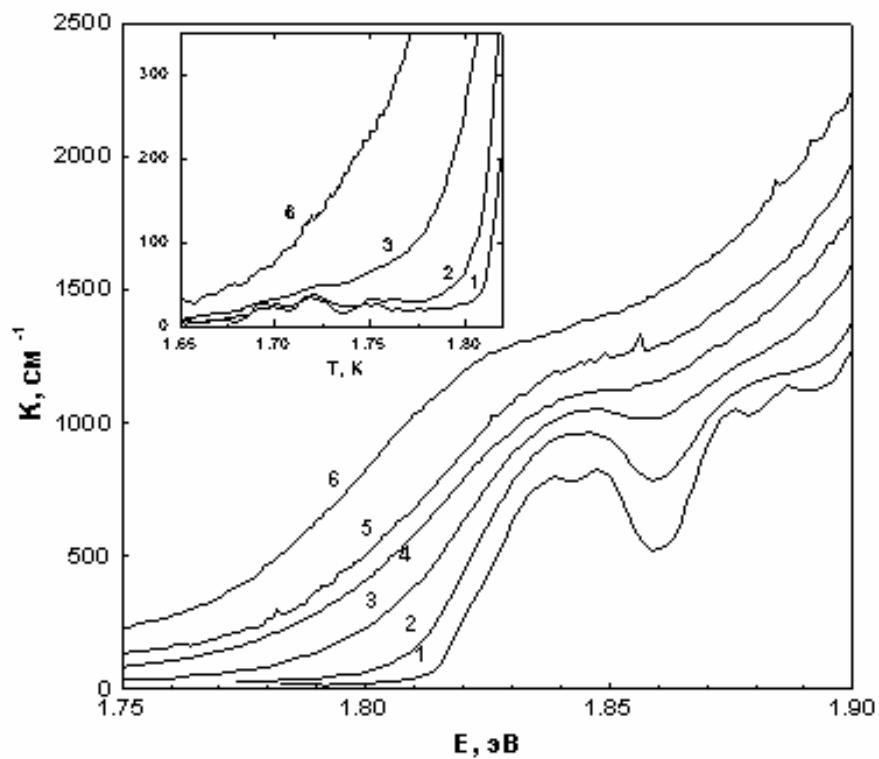


Рисунок 7-3 Спектры поглощения монокристалла C_{60} измеренные при разных температурах: 1- 19К, 2- 108К, 3- 192К, 4- 245К, 5- 256К, 6- 260К. На вставке показана низкоэнергетическая часть спектров поглощения.

поглощения, показано на Рис. 7-4. Видно, что повышение температуры от 50 до 255К приводит, в основном, к уширению линии поглощения без ее существенного сдвига, тогда как ориентационный фазовый переход приводит к заметному сдвигу линии. Природа повышенного разброса данных в области фазового перехода связана с пространственной неоднородностью образца, которая будет обсуждаться ниже.

Для анализа ширины и температуры фазового перехода удобно измерять температурную зависимость поглощения образца на фиксированной длине волны. На Рис. 7-5 показана зависимость поглощения света с энергией 1.81эВ от температуры, полученная при повышении температуры образца. Приведенная кривая соответствует усредненному поглощению по площади образца порядка 1мм^2 .

Видно резкое увеличение поглощения при повышении температуры в области 260К, что соответствует температуре при которой по рентгеновским данным происходит ориентационный фазовый переход. Наблюданная ширина перехода порядка 2К.

Ниже 260К зависимость $K(T)$ носит гладкий характер, однако на ней отчетливо видно изменение наклона при 95К и перегиб в области

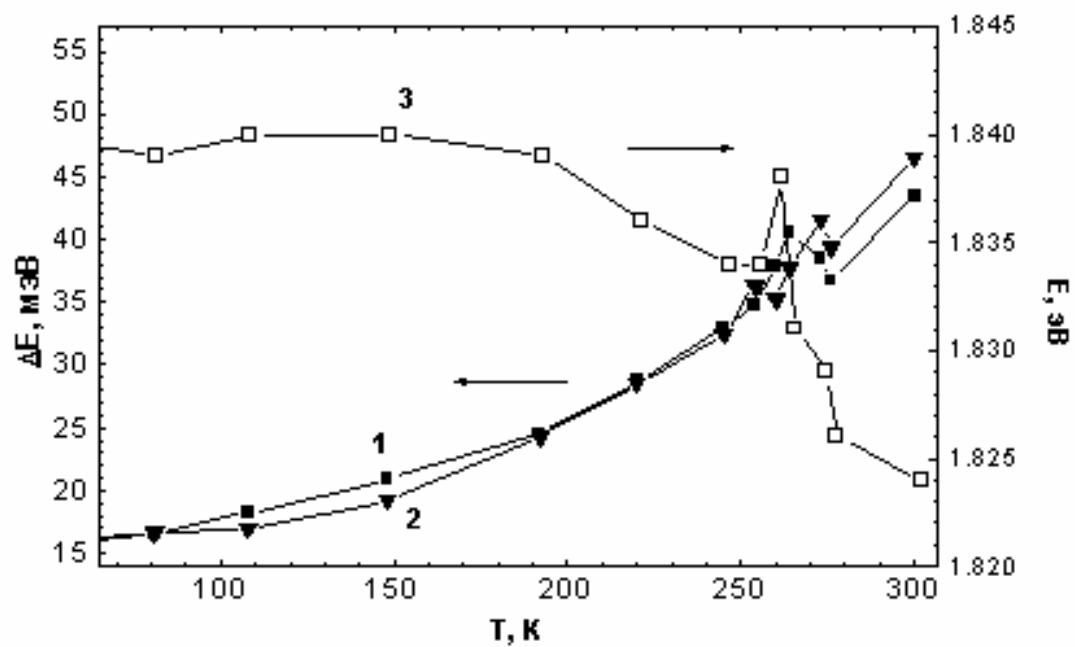


Рисунок. 7-4 Температурные зависимости полуширины (кривая 1) и положения (кривая 3) полосы поглощения "1.84 эВ". Кривая 2 - полуширина полосы "1.88 эВ".

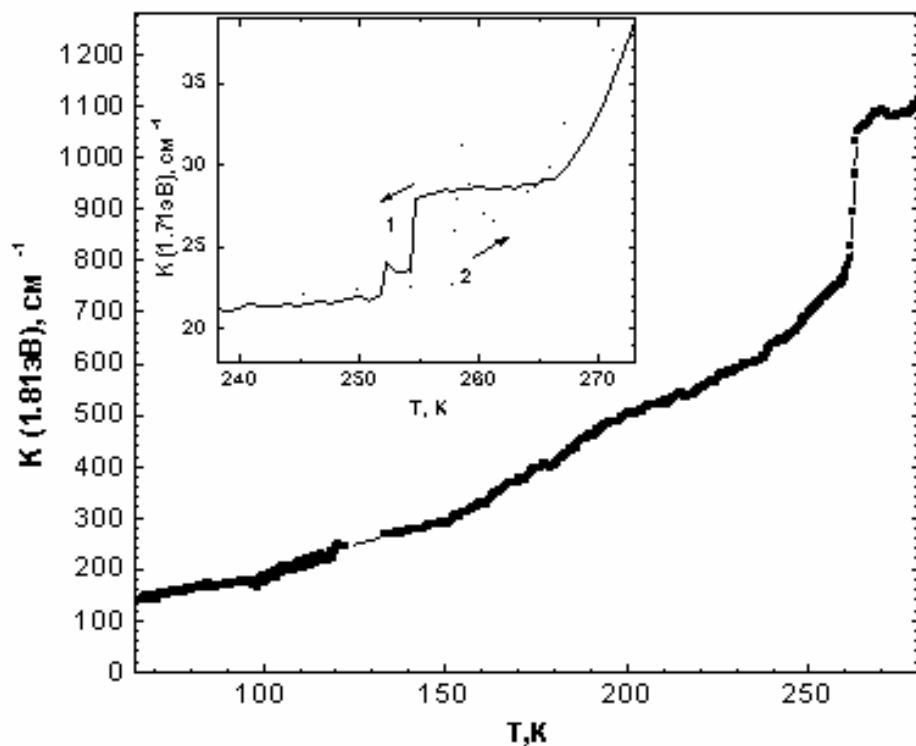


Рисунок. 7-5 Температурная зависимость интегрального поглощения света с энергией 1.81 эВ в монокристалле C_{60} , измеренная при повышении температуры образца. На вставке показана зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ от в локальной области образца размером 0.15×0.15 $мм^2$. Кривая 1 измерена при понижении температуры, кривая 2 – при повышении.

температур 150-180К. Первая особенность по-видимому связана с переходом к "ориентационному стеклу", вызванному "замораживанием" ориентационных перескоков молекул между РF и НF ориентациями. Природа особенности при 150-180К пока неясна. Заметим, что рентгеновские данные [147] также указывают на наличие некоторых странных аномалий в этой области. В частности, интенсивность рефлекса (7 10 0), который должен появиться сразу после ориентационного фазового перехода, при $T > 180\text{K}$ почему-то аномально мала и он появляется лишь при 180-170К.

На вставке Рис.7-5 показана температурная зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ в локальной области образца размером $0.15 \times 0.15 \text{ mm}^2$. Кривая 1 измерена при понижении температуры, кривая 2 - при повышении. Видно, что во-первых, имеется существенный гистерезис и, во-вторых, поглощение меняется немонотонно и имеется ряд особенностей. Наличие гистерезиса можно рассматривать как подтверждение того, что ориентационный переход является фазовым переходом первого рода. Немонотонность изменения поглощения при переходе связана с тем, что в момент перехода образец становится неоднородным.

Эти неоднородности хорошо видны Рис.7-6, где приведены несколько фотографий

моноокристаллов C_{60} , полученных в монохроматическом проходящем свете с энергией 1.71 ± 0.01 эВ при понижении температуры образца. Рисунок соответствует первому циклу охлаждения образца после его выращивания. Исследование образцов в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах показало, что в исходных образцах отсутствуют упругие напряжения и они не могут быть причиной наблюдаемой неоднородности фазового перехода. Возникновение неоднородностей при фазовом переходе мы связываем с тем, что рост новой ориентационно упорядоченной фазы по-видимому происходит от зародышей, которых мало в исходном достаточно совершенном кристалле.

Наблюдения в поляризованном свете показали, что при фазовом переходе в образце возникают упругие напряжения, которые затем остаются и после его отогрева до комнатной температуры. Это, однако, не приводит к увеличению неоднородности фазового перехода. Наоборот, фазовый переход при повторном охлаждении образца происходит более однородно. Уже после 2-3 циклов охлаждение-нагрев (290 - 150 - 290К), пространственный размер

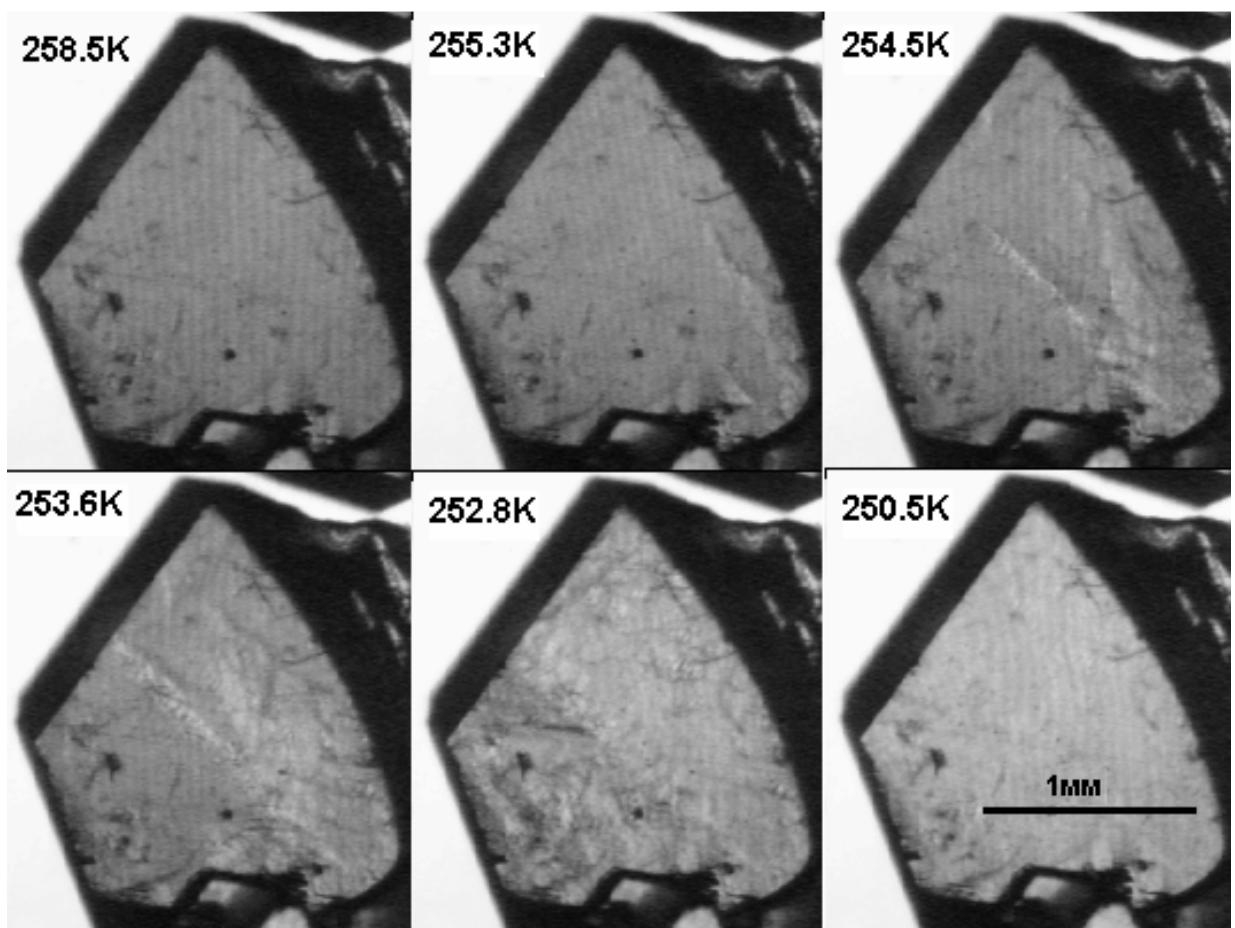


Рисунок. 7-6 Фотографии свежевыращенного монокристалла C_{60} в проходящем свете с энергией 1.71 эВ, полученные при понижении температуры со скоростью 0.02 К/сек. Толщина образца примерно 0.2 мм. Приведено 6 кадров, снятых при температурах 258.5, 255.3, 254.5, 253.6, 252.8 и 250.5 К.

неоднородностей при фазовом переходе становится меньше толщины кристалла и при дальнейших проходах через температуру ориентационного перехода наблюдается практически однородное изменение оптического поглощения. Отжиг одного из таких термоциклических образцов в вакууме при 200°C в течение 2 часов сильно уменьшил упругие напряжения, однако изменение оптического поглощения при фазовом переходе стало еще более однородным.

Эти результаты могут быть объяснены тем, что упругие напряжения, возникающие при неоднородном фазовом переходе, приводят к пластической деформации образца и возникновению дислокаций. С одной стороны, это приводит к возникновению в образце упругих напряжений, сохраняющихся при его отогреве до комнатной температуры. С другой стороны, дислокации по-видимому облегчают образование зародышей при фазовом переходе. Как видно на Рис. 7-6, при достаточно большой скорости охлаждения возникающие при фазовом переходе упругие напряжения вероятно не успевают релаксировать путем пластической деформации и в образце возникают микротрешины.

7.3 Пластическая деформация. Проявление деформационных дефектов в оптических спектрах.

Вернемся теперь к области спектра поглощения (Рис. 7-1, область D) связанной с дефектами. Как уже упоминалось выше структура поглощения в этой области хорошо воспроизводится от образца к образцу, в то время как величина поглощения может отличаться в разных образцах. Это означает, что природа дефектов в разных образцах одна и та же. Как показали приведенные выше результаты, при охлаждении образцов ниже температуры 260 К образцы могут пластически деформироваться. Учитывая, что большинство спектральных измерений производится при низкой температуре, можно полагать, что все исследователи так или иначе имеют в своих образцах некоторое количество дефектов деформационной природы, основным из которых являются дислокации. К этому следует добавить, что при работе с образцами больших размеров (для фуллерита С60 это размеры порядка единиц миллиметров) весьма вероятна пластическая деформация уже на стадии роста [182]. Поэтому для того, чтобы выявить линии ФЛ обусловленные дислокациями или дефектами возникающим в

результате движения дислокаций, мы должны искать линии, интенсивность которых возрастает со степенью пластической деформации. На Рис. 7-7а показаны два спектра ФЛ, измеренные при температуре 6 К и 40 К на образце продеформированном при комнатной температуре до степени деформации около $\epsilon=12\%$. Спектры приведены к одинаковой интегральной интенсивности. Рис. 7-7б иллюстрирует разницу этих двух спектров. Хорошо видно, что вклад линий с энергией $E=1.81$, 1.72 и 1.63 эВ в спектр ФЛ сильно уменьшается при повышении температуры. Эти линии отрицательны на Рис. 7-7б. Как упоминалось выше, эти линии связаны с рекомбинацией свободных экситонов Френкеля, которые, скорее всего, мало подвижны в кристаллах такого типа. При повышении температуры подвижность экситонов увеличивается и, соответственно, возрастает вероятность их захвата на дефекты с одновременным уменьшением интенсивности линий рекомбинации свободного экситона. В то же время интенсивность других линий ($D1$ и $D2$) растет с увеличением температуры. Очевидно, что эти линии соответствуют рекомбинации экситонов захваченных на некоторые дефекты.

На Рис. 7-8 показана область больших энергий для спектров ФЛ четырех образцов С60, пластически

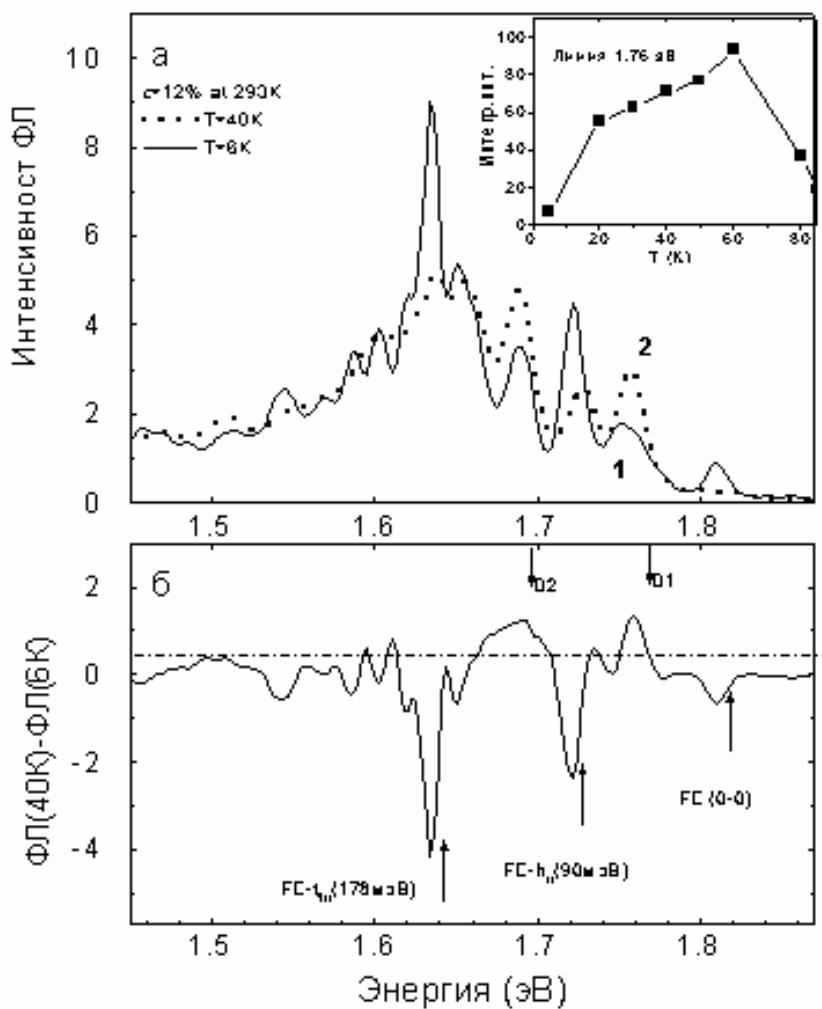


Рисунок. 7-7 (а) спектр ФЛ образца продеформированного при комнатной температуре до $\varepsilon=12\%$. Сплошная кривая – спектр измеренный при 6 К, пунктирная кривая – 40 К. Спектры нормированы на интегральную интенсивность. Вставка показывает зависимость интенсивности ФЛ линии 1.76 эВ от температуры. (б) – результат вычитания спектра 6 К из спектра 40 К: $\Phi(40 \text{ К}) - \Phi(6 \text{ К})$.

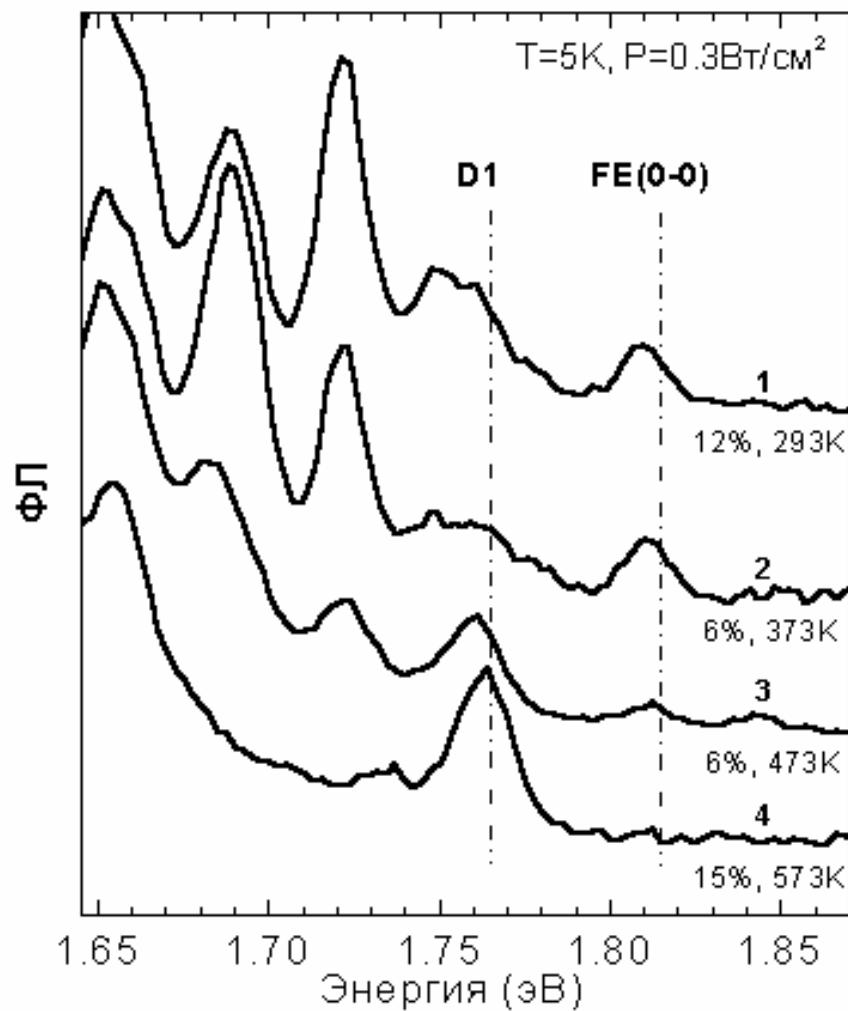


Рисунок. 7-8 Высокоэнергетичная часть спектров Флдля образцов продеформированных при: $T=293$ К, $=12\%$, $T=373$ К, $=6\%$, $T=473$ К, $=6\%$, $T=573$ К, $=15\%$. Все спектры измерены при 5 К и нормированы на интегральную интенсивность.

деформированных при температурах 293 К, 373 К, 473 К и 573 К. Все спектры измерены при температуре 5 К и нормированы на интегральную интенсивность. Хорошо заметно, что пластическая деформация при температуре выше 200°С приводит к резкому увеличению линии D1 (1.76 эВ) и, в то же время, к уменьшению линий свободного экситона. Отношение интенсивностей $A_{D1}/A_{FE(00)}$ при 5 К менее 1.2 для образца деформированного до $\epsilon=6\%$ при 373 К, но уже становится около 5 для образца продеформированного до $\epsilon=6\%$ при 473 К и становится более 50 для образца продеформированного до $\epsilon=15\%$ при 573 К. Этот результат подтверждает наше предположение, что дефекты, возникающие при деформации, становятся основными центрами захвата свободных экситонов. Тем не менее, интенсивность ФЛ не может служить надежным аргументом для оценки концентрации дефектов, т.к. на нее влияют много других факторов. В связи с этим мы дополнительно исследовали зависимость поглощения от степени и температуры деформации.

На Рис. 7-9 показан спектр оптического поглощения образца С60 до (кривая 1) и после (кривая 2) пластической деформации при $T=473$ К и $\epsilon=27\%$. Край поглощения около 1.81 эВ соответствует возбуждению свободных экситонов и коэффициент

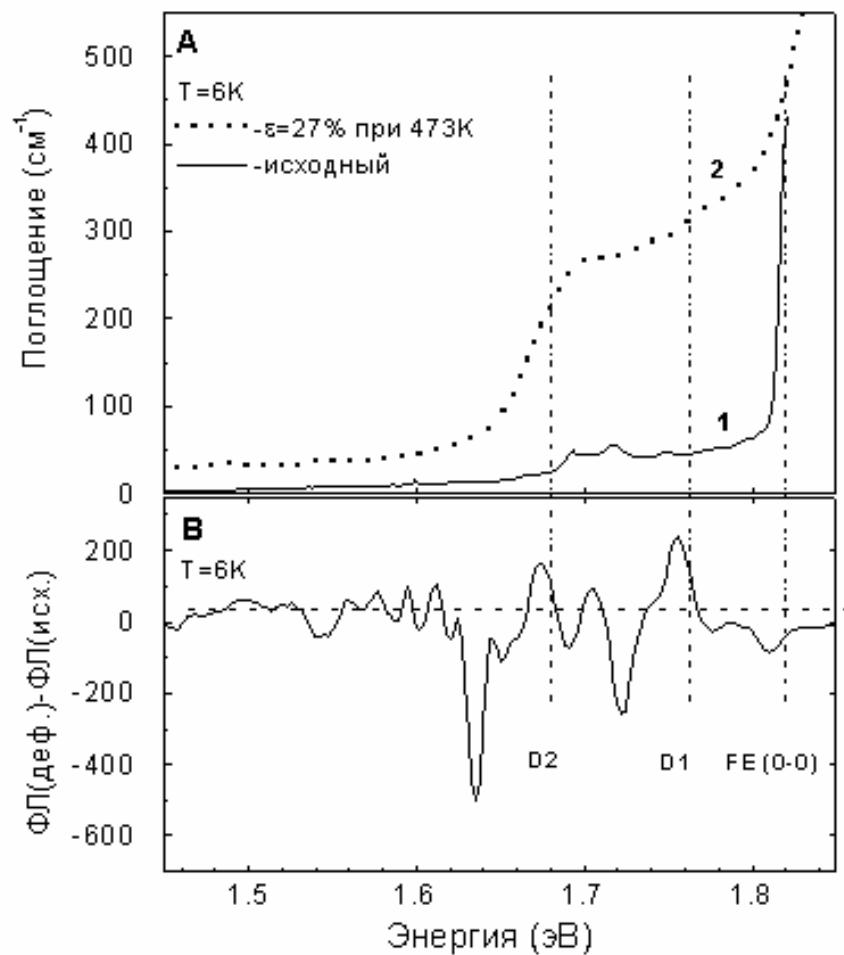


Рисунок. 7-9 (а) спектр поглощения при 6 К кристалла с 60 до (сплошная кривая 1), и после пластической деформации при 473 К = 27% (пунктирная кривая 2). **(б)** разница спектров ФЛ, измеренных при 6 К для образца после и до деформации. Спектры ФЛ были нормированы на интегральную интенсивность до вычитания.

поглощения в области >1.81 эВ хорошо воспроизводится во всех образцах. В то же время, как говорилось выше, во всех образцах имеется относительно слабое дефектное поглощение в области от 1.67 эВ до 1.8 эВ (см. кривую 1 на Рис. 7-9), интенсивность которого меняется от образца к образцу в пределах $10 - 70 \text{ см}^{-1}$ [183]. В деформированном образце это поглощение превышает 250 см^{-1} . Надо отметить, что столь большое поглощение никогда не наблюдается в исходных образцах. На Рис. 10В показан для сравнения дифференциальный спектр ФЛ для того же образца. Положительные линии ФЛ D1 и D2, возникающие после деформации совпадают с двумя низкоэнергетическими порогами для дефектного поглощения. Увеличение поглощения после деформации означает, что увеличилась концентрация соответствующих дефектов. Можно полагать, что в области дефекта симметрийный запрет на 0-0 переходы нарушается, поэтому линии ФЛ и поглощения должны совпадать по энергии. При этом каждая линия поглощения имеет коротковолновое крыло, интенсивность которого определяется константой электрон-вибронного взаимодействия. Не обсуждая дальше эту тему мы лишь заметим, что отсутствие явной структуры в

спектре поглощения вероятно связано с вкладом вибронных повторений.

Таким образом мы можем сделать вывод, что дефекты обычно наблюдаемые в исходных образцах C₆₀ имеют ту же природу, что и дефекты, возникающие в результате пластической деформации.

Возрастание интенсивности линии D1 (1.76 эВ) и дефектного поглощения в результате пластической деформации может быть объяснено двумя различными причинами. Первая – рост плотности дислокаций в результате пластической деформации. Вторая связана со свойством фуллерита C₆₀ полимеризоваться под действием гидростатического сжатия и высокой температуры [184].

Действительно, оценки показывают, что напряжения вокруг дислокационной линии могут оказаться достаточными для образования ковалентных связей между молекулами C₆₀, находящимися вблизи дислокации. Это подтверждается и аномальным температурным поведением зависимости напряжения от деформации [185], заключающимся в увеличении прочности кристаллов C₆₀ с повышением температуры в диапазоне 300 – 400°C. Упрочнение кристалла в процессе пластической деформации связано с образованием стопоров для движения дислокаций. В частности, такими стопорами могут

быть группы молекул С60 соединенные ковалентными связями, так называемые полимерные цепи. Поскольку температура облегчает процесс полимеризации, можно ожидать, что при более высокой температуре количество стопоров на единицу длины дислокации растет быстрее, что и приводит к увеличению прочности.

7.4 Заключение

Дефекты структуры кристаллов С60 в значительной степени влияют на свойства этого нового материала. Нами показано, что наиболее вероятными дефектами являются дефекты деформационной природы. Это могут быть как сами дислокации, так и полимеризованный материал вблизи дислокаций.

Таблица 1.

Энергетические положения E (эВ), полуширины ΔE (мэВ) и амплитуды

A (см^{-1}) основных линий поглощения монокристалла C_{60} при температуре $T=7\text{K}$ в области энергий ниже 2.1 эВ.

N	Огибающая			Субструктура		
	E (эВ)	ΔE (мэВ)	A (см^{-1})	E (эВ)	ΔE (мэВ)	A (см^{-1})
D1	1.712	30	30	1.671	7	6
				1.693	9	21
				1.716	10	32
D2	1.784	30	25	1.746	12	20
				1.778	14	17
				1.802	14	20
F1	1.841	15	460	1.825	8	130
				1.836	8	320
				1.849	8	350
F2	1.879	16	480	1.872	8	360
				1.886	11	460
				1.901	9	270
F3	1.931	25	1510			
F4	1.969	19	853			
F5	2.009	20	2560			
F6	2.046	22	2000			

Основные результаты и выводы работы.

1. Проведены систематические исследования ДФЛ в пластически деформированных образцах, имеющих разную структуру и морфологию дислокаций. Найдены условия деформации, позволяющие достичнуть однородного распределения дислокаций по объему образца. Это позволило выделить вклад от изолированных дислокаций, и объяснить имеющиеся в литературе противоречивые данные по форме и интенсивности линий ДФЛ.
2. Принимая во внимание температурную зависимость подвижности дислокаций, позволяющую в значительных пределах менять структуру дислокаций, изменяя температуру деформации, были проведены систематические исследования аномально расщепленных дислокаций, что позволило впервые сформулировать модель для объяснения природы линии Д4.
3. Проведены пьезоспектроскопические исследования отдельных линий ДФЛ, которые подтвердили одномерную природу линии Д4 и позволили сформулировать основные симметрийные свойства центров, ответственных за линии Д1 и Д2.

4. Впервые проведены исследования поляризации излучения в полосах Д1 - Д4, которые в совокупности с пьезоспектроскопическими результатами однозначно определяют принадлежность центров свечения Д1-Д4 к дислокациям.

5. Проведены исследования влияния кислорода на линии ДФЛ. Показано, что кислород собираясь вблизи дислокаций, приводит к спектральному уширению линий ДФЛ, а при больших концентрациях снижает эффективность дислокационного излучения. В образцах с малым содержанием кислорода удалось наблюдать образование сложных излучающих центров, состоящих из дислокационных дефектов Д1 и кислородных комплексов, предположительно термодоноров.

6. Исследовано влияние гидрирования на ДФЛ. Показано, что основное действие водорода заключается в пассивации безызлучательных центров рекомбинации и повышении эффективности дислокационного излучения. В случае образования дислокационно-кислородных комплексов водород пассивирует в основном кислородные центры, восстанавливая рекомбинационный поток через дислокационные состояния.

7. Исследованы спектры ДФЛ дислокаций, возникающих в результате релаксации гетероструктур SiGe/Si. Методом послойного стравливания структур выявлен вклад в спектры фотолюминесценции от проникающих дислокаций в слое SiGe, от сетки дислокаций несоответствия и от дислокационных петель выдавленных в подложку Si. Эти эксперименты позволили уточнить природу центров ДЛ, которые оказались связанными с продуктами реакций дислокаций из разных систем скольжения, пересекающимися в сетке дислокаций несоответствия.

8. Выполнены исследования спектров ФЛ и поглощения кристаллов фуллерита C_{60} . Определены линии в спектре ФЛ, связанные с рекомбинацией свободных и связанных экситонов. На основании уникальных измерений на свободных монокристаллических пленках C_{60} уточнена классификация линий ФЛ.

9. Обнаружено образование специфических дефектов, связанных с полимеризацией в ядре дислокации. Показано, что основными дефектами структуры фуллеритов C_{60} являются дефекты деформационной природы.

Апробация работы. Работа докладывалась на многих международных и Российских конференциях:

1. "Properties and Structure of Dislocations in Semiconductors" (1983 March 7-11, Aussois, France);
2. на международной конференции « Свойства и структура дислокаций в полупроводниках» (1986 Москва, Звенигород 17-22 марта) ;
3. на международной конференции "Defects in Crystals" (1988 Szczyrk, Poland, 22-27 May) ;
4. на международной конференции "Science and Technology of Defect control in Semiconductors" (1989 Yokogama, Japan, September 17-22) ;
5. на 17ой международной конференции "Defects in Semiconductors" (1993 Gmunden, Austria July 18-23) ;
6. на международной конференции "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology" (1993 Chossewitz, Frankfurt (Oder), Germany, October 9-14) ;
7. на международной конференции "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology" (1995 Parkhotel Schloß Wulkow, Berlin, Germany September 2-7) ;
8. на международной конференции "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology" (1997 Spa, Belgium October 5-10) ;
9. на международной конференции "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology" (1999 Höör, Sweden, September 25-28), приглашенный доклад,
10. на 5й Российской конференции по физике полупроводников (2001г. сентябрь, Нижний Новгород)

**Основное содержание диссертации опубликовано в
следующих работах:**

1. Ю.А.Осипьян. Э.А.Штейнман. "Механизм рекомбинации на дислокациях". ФТТ 22 389 (1980).
2. E.A. Steinman "Dislocation luminescence in Ge", Crystal Research and Technology, 14 255 (1981).
3. Ю.А.Осипьян. А.М.Ртищев. Э.А.Штейнман. "Исследование спектров дислокационной фотолюминесценции при отжиге деформированных образцов Si", ФТТ 26 в6 1772 (1984).
4. Yu.A.Ossipyan, A.M.Rtishchev, E.A.Steinman, "The effect of hydrogen on dislocation photoluminescence in silicon". Journal de Physique 44 c4-255 (1983).
5. Ю.А.Осипьян. А.И.Колюбакин. С.А.Шевченко. Э.А.Штейнман. "Дислокационная люминесценция в Ge". ФТТ 26 677 (1984).
6. Ю.А.Осипьян. А.М.Ртищев. Э.А.Штейнман. Е.Б.Якимов. Н.А.Ярыкин. «Взаимодействие дислокаций с кислородом и водородом в кремнии». ЖЭТФ 82 509 (1982).
7. А.Н.Изотов. Э.А.Штейнман. "Поляризация линий дислокационной люминесценции в кремнии" ФТТ 28 в4 1015 (1986).
8. А.Н.Изотов. Ю.А.Осипьян. Э.А.Штейнман. "Влияние закалки на дислокационные спектры фотолюминесценции в кремнии" ФТТ 28 в4 1172 (1986).
9. E.A. Steinman, "The Dependence of Luminescence spectra on the dislocation structure in Si" Acta Phys. Pol. A69 403 (1986).
10. A.I.Kolyubakin, Yu.A.Ossipyan, S.A.Shevchenko, E.A.Steinman, "On the energy spectrum of dislocations in Ge". Acta Phys. Pol. A69 409 (1986).
11. F.G.Kirscht, V.I.Nikitenko, H.Richter, E.A.Steinman, and E.B.Yakimov, "Photoluminescence of preannealed plastically deformed silicon crystals". Phys.Stat.Sol.(a) 93 K143 (1986).
12. А.Н.Изотов. Э.А.Штейнман. "Перестройка дислокационных оптических спектров под влиянием касательных напряжений" ФТТ 29 в3 879 (1987).
13. А.Н.Изотов. Э.А.Штейнман. "Систематика линий дислокационной фотолюминесценции в кремнии" ФТТ 30 в10 (1988)

14. Izotov A.N., Kolubakin A.I., Shevchenko S.A., Steinman E.A. "Peculiarities of dislocation luminescence of covalent semiconductors" *Solid State Phenomena*, 1991, 19-20, 335-340.
15. A.N.Izotov, A.I.Kolyubakin, S.A.Shevchenko, E.A.Steinman, "Photoluminescence and splitting of dislocations in Ge". *Phys.Stat.Sol.(a)* 130 193-198 (1992).
16. А.Н.Изотов.А.И.Колюбакин.С.А.Шевченко.Э.А.Штейнман. "Определение параметров дислокационной структуры в германии по спектрам фотолюминесценции" *ФТТ*, 1993, 35 Nom.10, 2635-2639.
17. V.V.Kveder, E.A.Steinman, "The influence of microvave heating on the dislocation photoluminescence in plastically deformed germanium". *Phys.St.Sol. (a)* 138 625 1993.
18. А.Н.Изотов. А.И.Колюбакин. С.А.Шевченко. Э.А.Штейнман. "Определение структурных характеристик дислокаций в германии." *ФТТ*. т.35. 2635. (1993).
19. V.V.Kveder, E.A.Steinman, S.A.Shevchenko. H.G.Grimmeiss "Dislocation related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon." *Phys. Rev. B* 51 №16 10520-10526 (1995)
20. V.V.Kveder, E.A.Steinman, H.G.Grimmeiss, *J.Appl.Phys.* 78 №1, 446 (1995). "Photoluminescence studies of relaxation processes in strained $Si_{1-x}Ge_x/Si$ epilayers".
21. В.В.Кведер. А.И.Шалынин. Э.А.Штейнман. А.И.Изотов. ЖЭТФ 110. 1-8. (1996) "Влияние расщепления дислокаций на величину g -фактора дырок в одномерной дислокационной зоне"
22. E.A.Steinman, V.V.Kveder, H.G.Grimmeiss, *Solid State Phenomena*, 47-48 pp.217-222(1996) " The Mechanisms and Application of Dislocation Related Radiation for Silicon Based Light Sources"
23. E.A.Steinman, H.G.Grimmeiss, "Magnesium-Related Luminescence in Silicon". *Semicond. Sci.Technol.* **13** p.1-5 (1998)
24. E.A.Steinman, H.G.Grimmeiss "Dislocation related luminescence properties of silicon" *Semicond. Sci.Technol.* **13** p.124-129 (1998)
25. E.A.Steinman, V.I.Vdovin, T.G.Yugova, V.S.Avrutin, and N.F.Izyumskaya. "Dislocation

- structure and photoluminescence of partially relaxed SiGe layers on Si(001) substrates". Semicond.Sci.Technol. **14** (1999) no 6 pp582-586.
26. E.A.Steinman, V.V.Kveder, V.I.Vdovin, and H.G.Grimmeiss, "The origin and efficiency of dislocation luminescence in Si and its possible application in optoelectronics"Solid State Phenomena, vols.69-70, p.23 (1999)
27. Bashkin I.O., Izotov A.N., Moravsky A.P., Negrii V.D., Nikolaev R.K., Ossipian Yu.A., Ponyatovsky E.G., and Steinman E.A., "Photoluminescence of solid C₆₀ polymerized under high pressure" Chem.Phys.Lett. v272 p.32 (1997).
28. D.V.Dyachenko - Dekov, Yu.L.Iunin, A.N.Izotov, V.V.Kveder, R.K.Nikolaev, V.I.Orlov, Yu.A.Ossipian, N.S.Sidorov, E.A.Steinman, "ON THE POSSIBILITY OF POLYMERISATION OF C₆₀ NEAR THE DISLOCATION CORE».Phys.St.Sol., (b) 2000, 222, No. 1, 111-119

В заключение мне хотелось бы поблагодарить Юрия Андреевича Осипьяна за инициацию этой работы и постоянное внимание и поддержку, Виталия Владимировича Кведера за плодотворное обсуждение и помощь, весь коллектив ЛСДС и особенно моих ближайших помощников и соавторов:

Изотова А.Н.

Колюбакина А.И.

Шевченко С.А.

Якимова Е.Б.

Сальникова Е.К.

Елсукова Н.С.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Shockley, Phys. Rev. **91**, 228 (1953).
2. W. T. Read, Phil. Mag. **45**, 775 (1954); **45**, 1119 (1954).
3. W. T. Read, Phil. Mag. **46**, 111 (1955).
4. S. Marklund, phys. stat. sol. (b) 92, 83 (1979)
5. R. Jones, J. de Phys. 40, C6-33 (1979)
6. P. B. Hirsch, J. de Physique, **40** (1979) C6-27.
7. J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett., **49** 1569 (1982).
8. A. Lapicciarella, K. W. Lodge, Inst. Phys. Conf. Series **No. 60** 51 (1981).
9. H. Teichler: Inst. Phys. Conf. Ser. **104**, 57 (1989)
10. Т. Судзуки, Х. Есинага, С. Такеучи: "Динамика дислокаций и пластичность", Москва, "Мир" 1989
11. S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 57, 2979 (1986)
12. W. Schröter, phys. stat. sol. 21, 211 (1967)
13. Yu. A. Ossipyan and S. A. Shevchenko, Sov. Phys.-JETP 38, 345 (1974)

14. R. Labusch and R. Schettler, phys. stat. sol. (a) 9, 455 (1972)
15. R. Wagner and P. Haasen, Inst. Phys. Conf. Ser. 23, 387 (1975)
16. D. Mergel and R. Labusch, phys. stat. sol. (a) 41, 431 (1977); (a) 42, 165 (1977)
17. H. Weber, W. Schröter, and P. Haasen, Helv. Phys. Acta 41, 1255 (1968)
18. W. Schröter and R. Labusch, phys. stat. sol. 36, 539 (1969)
19. R. Labusch and W. Schröter, Inst. Phys. Conf. Ser. 23, 56 (1975)
20. W. Schröter, E. Scheibe, and H. Schoen, J. Microscopy 118, 23 (1980)
21. V. A. Grazhulis, V. V. Kveder, and V. Yu. Mukhina, phys. stat. sol. (a) 43, 407 (1977)
22. V. V. Kveder, Yu. A. Ossipyan, W. Schröter, and G. Zoth, phys stat. sol. (a) 72, 701 (1982)
23. H. Ono and K. Sumino, Japanese J. Appl. Phys. 19, L629 (1980)
24. H. Ono and K. Sumino, J. Appl. Phys. 54, 4426 (1983)
25. D. Mergel and R. Labusch, phys. stat. sol. (a) 69, 151 (1982)
26. E. B. Yakimov, V. G. Eremenko, and V. I. Nikitenko, Soviet Phys. Semicond. 10, 231 (1976)

27. D. Lépine, V. A. Grazhulis, and D. Kaplan, Proc. Phys. Semicond., ed. F. G. Fumi, North Holland Publ. (1976)
28. H.-J. Kos and D. Neubert, phys. stat. sol. (a) 44, 259 (1977)
29. T. Figielski, phys. stat. sol. (a) 121, 187 (1990)
30. L. C. Kimerling and J. Patel, Appl. Phys. Lett. 34, 73 (1979)
31. P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, and J. Michel. Phys. Rev. B 32, 6571 (1985)
32. J. R. Patel and L. C. Kimerling, J. Physique 40, C6-67 (1979)
33. L. C. Kimerling, J. R. Patel, J. L. Benton, and P. E. Freeland, Inst. Phys. Conf. Ser. 59, 401 (1981)
34. J. R. Patel and L. C. Kimerling, MRS Symposia Proc. 2, 273 (1981)
35. O. V. Kononchuk, V. V. Nikitenko, V. I. Orlov, and E. B. Yakimow, phys. stat. sol. (a) 143, K5 (1994)
36. L. F. Mattheiss and J. R. Patel, Phys. Rev. B23, 5384 (1981)
37. S. Marklund, phys. stat. sol. (b) 108, 97 (1981)

38. H. Ono and K. Sumino, *J. Appl. Phys.* 57, 287 (1985)
39. H. Alexander, R. Labusch, and W. Sander, *Solid State Comm.* 3, 357 (1965)
40. F. D. Wöhler, H. Alexander, and W. Sander, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 1381 (1970)
41. V. A. Grazhulis and Yu. A. Osip'yan, *Sov. Phys. JETP* 31, 677 (1970)
42. U. Schmidt, E. Weber, H. Alexander, and W. Sander, *Sol. State Comm.* 14, 735 (1974)
43. E. Weber and H. Alexander, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 23, 433 (1977)
44. L. Bartelsen, *phys. stat. sol. (b)* 81, 471 (1977)
45. E. Weber and H. Alexander, *J. Physique* 40, C6-101 (1979)
46. R. Erdmann and H. Alexander, *phys. stat. sol. (a)* 55, 251 (1979)
47. M. Suezawa, K. Sumino, and M. Iwaisumi, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 59, 407 (1981)
48. V. A. Grazhulis, V. V. Kveder, and Yu. A. Ossipyan, *phys. stat. sol. (b)* 103, 519 (1981)
49. Y. A. Osipyan, *Sov. Scient. Rev., Sect. 4a*, ed. J. M. Khalatnikov, p. 219
50. C. Kisielowki-Kemmerich, J. Czaschke, and H. Alexander, *Electronic Mat.* 14a, 387 (1985)

51. C. Kisielowski-Kemmerich, phys stat. sol.
(b) 161, 11 (1990)
52. R. Newman, Phys. Rev., **105**, 1715, (1957).
53. Н.А.Дроздов, А.А.Патрин, В.Д.Ткачев, Письма в
ЖЭТФ, **23**, 597, (1976)
54. K. Wessel, H. Alexander, Philos. Mag., **35**,
1523, (1977)
55. N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D.
Tkachev, Phys. Stat. Sol. (b), **83**, K137, 9, (1977)
56. H. Alexander, C. Kisielowski-Kemmerich, and
E. R. Weber, Physica 116B, 583 (1983)
57. R. H. Uebbing, P. Wagner, H. Baumgart, and
H. J. Queisser, Appl. Phys. Lett. 37, 1078
(1986)
58. M. Suezawa and K. Sumino, phys. stat. sol.
(a) 78, 639 (1983)
59. M. Suezawa, Y. Sasaki, Y. Nishina. and K.
Sumino, Jpn. J. Appl. Phys. 20, L537 (1981)
60. N.A.Drozdov, A.A.Patrin, V.D.Tkachev,
Phys.Stat.Sol.(a), **64**, K63, (1981)
61. V. Higgs, E. C. Lightowers, G. Davies, F.
Schaffler, and E. Kasper, Semicond. Sci.
Technol. 4, 593 (1989)
62. V. Higgs, E.C. Lightowers, and P. Kightley,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 163, 57 (1990)
63. W. Wijaranakula, J. Appl. Phys. 70 3018 (1991)

64. V.Higgs, M.Goulding, A.Brinklow, and P.Kightley, *Appl.Phys.Lett.*, **60**, 1369 (1992)
65. V.Higgs, E.C.Lightowers, S.Tajbakhsh, P.J.Wright, *Appl.Phys Lett.*, **61**, 1087 (1992)
66. S.J.Peartn, J.W.Corbett, M.Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer Verlag, Berlin, 1992)
67. Ю.А.Осипьян, А.М.Ртищев, Э.А.Штейнман, Е.Б.Якимов, Н.А.Ярыкин, *ЖЭТФ*, **82**, 509, (1982) (Sov.Phys.JETP, **55**, 294, (1982))
68. Yu.A.Ossipyan, A.M.Rtishchev, E.A.Steinman, *J.Phys.(Paris)*, **44**, C4-255, (1983)
69. D.Gwinner, *J.Phys.(Paris)*, **44**, C4-141, (1983)
70. R.Sauer, J.Weber, J.Stolz, E.R.Weber, K.H.Kurster, H.Alexander, *Appl.Phys.*, **A36**, 1, (1985)
71. K.Weronek, J.Weber, and H.J.Queisser, *Phys.St.Sol.(a)*, **137**, 543, (1993)
72. А.А.Каплянский, *Оптика и Спектроскопия*, **16**, 602, (1964);
73. M.Suesawa, Y.Sasaki, Y.Nishina, K.Sumino, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **20**, 537, (1981)
74. M.Suesawa, K.Sumino, Y.Nishina, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **21**, L518, (1982)

75. R.Sauer, Ch.Kisielowski-Kemmerich,
H.Alexander, Phys.Rev.Lett., **57**, 1472, (1986)
76. Yu.S. Lelikov, Yu.T. Rebane, and Yu.G. Shreter, Inst. Phys. Conf. Ser. 104, 119 (1989)
77. Yu.T. Rebane and Yu.G. Shreter, Polycryst. Semicond. II, ed. J.H. Werner and H.P. Strunk, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1990, p.28
78. Yu.S. Lelikov, Yu.T. Rebane, S. Ruvimov, A.A. Sitnikova, D.V. Tarhin, and Yu.G. Shreter, phys. stat. sol. (b) 172, 53 (1992)
79. Т.В.Кленова, М.И.Молоцкий ФТП, т.20, 472 (1986)
80. М.И.Молоцкий ФТП, т.21, 342 (1987)
81. А.Н.Изотов, А.И.Колюбакин, С.А.Шевченко, Э.А.Штейнман, ДАН СССР, **15**, 1104, (1989).
82. Ya.Kravchenko, Proc.Intern.Conf. of Plicrystalline Semiconductors 11, Ed. J.H.Werner, H.P.Strunk, **54**, 56, (1991)
83. В.Я.Кравченко, ЖЭТФ, **107**, 1, (1995).
84. R. Jones, B. J. Coomer,, J. P. Goss, S. Öberg, and P. R. Briddon, phys. stat. sol. (b) 222, 133 (2000)
85. S. R. Morrison, Phys. Rev 104, 619 (1956)
86. T. Figielski, Solid-State Electron. 21, 1403 (1978)

87. W. Schröter, phys. stat. sol. (a) 19, 159 (1973)
88. V. B. Shikin and N. I. Shikina, phys. stat. sol. (a) 108, 669 (1988)
89. V. Kveder, M. Kittler, and W. Schröter, Phys. Rev. B 63, 115208 (2001)
90. P. R. Wilshaw and G. R. Booker, Inst. Phys. Conf. Ser. 76, 329 (1985)
91. E.B. Sokolova, Sov. Phys. Solid State 3, 1266 (1970)
92. Yu.V. Gulyaev, Sov. Phys. Solid State 4, 941 (1962)
93. M. Kittler, C. Ulhaq-Bouillet, and V. Higgs, J. Appl. Phys. 78, 4573 (1995)
94. V. Higgs and M. Kittler, Appl. Phys. Lett. 65, 2804 (1994)
95. M. Kittler and W. Seifert, Scanning 15, 316 (1993)
96. M. Kittler and W. Seifert, Mat. Sci. Engin. B42, 8 (1996)
97. O. Krüger, W. Seifert, M. Kittler, A. Gutjahr, M. Konuma, K. Said, and J. Poortmans, Solid State Phenomena 63-64, 105 (1998)
98. S. Kunanagi, T. Sekiguchi, B. Shen, and K. Sumino, Mater. Sci. Technol. 11, 685 (1995)
99. B. Shen, T. Sekiguchi, and K. Sumino, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 3301 (1996)

100. M. Kittler and W. Seifert, Mat. Sci. Engin. B24, 78 (1994)
101. M.Wattenbach, C.Kisielowski-Kemmerich, H.Alexander, V.V.Kveder, M.R.Mchedlidze, Yu.A.Ossipyan, Phys.Stat.Sol., 158(b) K49 (1990)
102. B.B.Кведер, Т.Р.Мчедлидзе, ЖЭТФ, 102, 174 (1992)
103. V.V.Kveder, T.Sekiguchi, K.Sumino, Phys.Rev., B51, 16721 (1995)
104. B.Pevzner, A.F.Hebard, M.S.Dresselhaus, Phys.Rev. B **55**(24), 16439 (1997)
105. A.A.Каплянский, Опт. и спектр., 7, 677 (1959)
106. A.A.Каплянский, Опт. и спектр., 10, 165 (1961)
107. A.A.Каплянский, Изв. АН СССР, сер.физ., 25, 20 (1961) 537, (1981)
108. Borgesi et al., J.Appl.Phys., 77 4180 (1995)
109. B.Ya.Farber and V.I.Nikitenko, Phys.Stat.Sol.(a), **73**, k141, (1982)
110. W.Kaiser, H.L.Frisch, H.Reiss, Phys.Rev. 112, 1546 (1958)
111. В.Г.Еременко, В.И.Никитенко, Е.Б.Якимов, Н.А.Ярыкин, Физ. Техн. Полупроводников, **12**, 273, (1978)

112. I.E.Bondarenko, V.G.Eremenko,
 V.I.Nikitenko, E.B.Yakimov, Phys.Stat.Sol.(a),
60, 341, (1980)
113. M.Tajima, U.Gosel, J.Weber, and R.Sauer,
 Appl.Phys.Lett., **43**, 70,
 (1980)
114. M.Tajima, T.Matsui, T.Abe, T.Iizuka, in
 Semiconductor Silicon 1981,
 Ed. H.R.Hutt, R.J.Kriegler, and
 Y.Takeishi, The Electrochem.
 Soc., Pennington (N.J.) , p72 , (1981)
115. S.J.Pearton, MRS Proc.**59**, 457, (1986)
116. F.Williams, Phys.Stat.Sol., **25**, 493, (1968)
117. K.Colbow, Phys.Rev.A, **139**, 274, (1965)
118. D.G.Thomas, J.J.Hopfield, and
 W.M.Agustyniak, Phys.Rev.A, **40**,
 202, (1965)
119. Ю.А.Осипьян, А.М.Ртищев, Э.А.Штейнман,
 Е.Б.Якимов, Н.А.Ярыкин, ЖЭТФ, **82**, 509, (1982)
120. E.A.Steinman, H.G.Grimmeiss,
 Semicond.Sci.Technol., 13 124 (1998)
121. B.Pohoryles, Phys.Stat.Sol.(a), **67**, K75,
 (1981)
122. H. Gottschalk, J.Physique **40**, C6 127
 (1979).
123. Дж.Хирт, И.Лоте. Теория дислокаций.
 М.:Атомиздат, 1972

124. E.A. Steinman, Solid State Phenomena, **32-33**, 303, (1993)
125. Ya.Kravchenko, Proc. Intern. Conf. of Plicrystalline Semiconductors 11, Ed. J.H.Werner, H.P.Strunk, **54**, 56, (1991)
126. B.B.Кведер, Т.Р.Мчедлидзе, Ю.А.Осипьян, А.И.Шалынин: ЖЭТФ, **94(4)**, 1470 (1987)
127. А.Е.Кошелев, В.Я.Кравченко, Д.Е.Хмельницкий: ФТТ, **30(2)**, 433 (1988)
128. B.B.Кведер, А.Е.Кошелев, Т.Р.Мчедлидзе, Ю.А.Осипьян, А.И.Шалынин: ЖЭТФ **95(1)**, 183 (1989)
129. E.I.Rashba, V.I.Sheka: "Electric-Dipole Spin Resonances" in "Landau Level Spectroscopy" (Edited by G.Landwehr, E.I.Rashba), Elsevier Science Publishers B.V., 1991
130. T. Sekiguchi and K.Sumino, Z.J.Radzimski, G.F.Rozgoni, Material Science and Engineering B42, 141-145 (1996)
131. T. Sekiguchi and K.Sumino, J.Appl.Phys. 79(6), 3253 (1996)
132. A.T.Blumenau, R.Jones, S.Öberg, P.R.Briddon, T.Frauenheim, Phys.Rev.Lett., 87, №18, (2001)
133. I.R.Patel, L.C.Kimerling, Crystal Res.Tech. 16, 187 (1981)
134. K.Wuenstel, Solid St.Comm. 40, 797 (1981)

135. A.Rohatgi et al., Solid St.Electron. 23, 1185 (1980)
136. G.Zoth, Simens AG, Priv. comm.
137. J.W. Walker et al., Phys.Rev. 87, 4587 (1973)
138. M.Suezawa, Y.Sasaki, K.Sumino, Phys.Stat.Sol. (a) 79, 173 (1983).
139. V.V.Kveder, E.A.Steinman, S.A.Shevchenko. H.G.Grimmeiss, Phys. Rev. B 51 №16 10520-10526 (1995)
140. S.Fukatsu, Y.Mera, M.Inoue, and K.Maeda, H.Akiyama and H.Sakaki, Appl.Phys.Lett., 68 (14), 1889 (1996)
141. J.D.Axe, S.C.Moss, and D.A.Nweman in Solid State Physics, v48, ed. H.Ehrenreich and F.Spaeren (Academic, New York, 1994) p.150
142. C.S.Yannoni, R.D.Johnson, G.Meijer, D.S.Bethune, J.R.Salem, J.Phys.Chem. 95, 9 (1991)
143. P.A.Heiney, Phys.Chem.Solids, 53, 1333 (1992)
144. Min Gu, Tong B Tang, J.Phys.: Condens.Matter, 7, 7475 (1995)

145. T.Atake, T.Tanaka, H.Kawaji, K.Kikuchi,
K.Saito, S.Suzuki, I.Ikemoto, Y.Achiba,
Physica C **185-189**, 427 (1991)

146. P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie,
W.J.Romanow, A.M.Denenstein, J.P.McCauley,
Jr.A.B.Smith III, D.E.Cox, Phys.Rev.Lett. **66**,
2911 (1991)

147. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis,
J.P.Hare, K.Prassides, Europhys.Lett. **18**, 219
(1992)

148. R.Moret, P.Launois, S.Ravy, Fullerene
Sci.&Technology, **4**(6), 1287 (1996)

1499. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.Matsuo,
Proc.Roy.Soc. London A **442**, 129 (1993)

150. С.В.Лубенец, В.Д.Нацик, Л.С.Фоменко,
А.П.Исакина, А.И.Прохватилов,
М.А.Стржемечный, Н.А.Аксенова, ФНТ **23**(3), 338
(1997)

151. N.Minami, S.Kazaoui, R.Ross, Synthetic
Metals **70**, 1397 (1995)

152. B.M.Vaughan, Y.Chabre, D.Dubois,
Europhysics Lett. **31**(9), 525 (1995)
153. S.Matsuura, T.Ishiguro, K.Kikuchi,
Y.Achiba, Phys.Rev. B, **51**, 10217 (1995)
154. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto,
J.Chem.Phys. **97**, 6496 (1992)
155. R.D.Bendale, J.F.Stanton, M.C.Zerner,
Chem.Phys.Lett. **194**, 467 (1992)
156. K.Yabana, G.F.Bertsch, Chem.Phys.Lett. **197**,
32 (1992)
157. M.Diehl, J.Degen, H.-H. Schmidtke,
J.Phys.Chem., **99**, 10092 (1995)
158. R.D.Bendale, J.F.Stanton, M.C.Zerner,
Chem.Phys.Lett., **194**, 467 (1992)
159. F.Negri, G.Orlandi, and F.Zerbetto,
Chem.Phys.Lett. **144**, 31 (1988)
160. Y.Wang et al. Phys.Rev.B **51**, 4547 (1995)

161. A.Sassara, G.Zerra and M.Chergui, J.Phys.B:
At.Mol.Opt.Phys. **29**, 4997 (1996)

162. W.Guss, J.Feldmann, E.O.Goebel, C.Taliani,
H.Mohn, W.Muller, P.Haussler,
H.-U. ter Meer, Phys.Rev.Lett., **72**(16), 2644
(1994)

163. V.D.Negrii, V.V.Kveder, Yu.A.Ossipyan,
I.N.Kremenskaya, R.K.Nikolaev,
Phys.Stat.Sol.(b), **199**, 587 (1997)

164. D.J. van den Heuvel et al. J.Phys.Chem. **99**,
11644 (1995)

165. M.R.Wasilewski, M.P.O'Neil, K.R.Lykke,
M.J.Pellin, and D.M.Gruen,
J.Am.Chem.Soc. **113**, 2774 (1991)

166. J.M.Arbogast et al., J.Phys.Chem. **95**, 11
(1991)

167. Y.Wang, J.Phys.Chem. **96**, 764 (1992)

168. D.J. van den Heuvel, I.Y.Chan,
E.J.J.Groenen, J.Schmidt, G.Meijer,
Chem. Phys.Lett., **231**, 111 (1994)

169. B.Pevzner, A.F.Hebard, M.S.Dresselhaus,
Phys.Rev. B **55**(24), 16439 (1997)

170. В.В.Кведер, В.Д.Негрии, Э.А.Штейнман,
А.Н.Изотов, Ю.А.Осипьян,
Р.К.Николаев, ЖЭТФ **113**(2), 1 (1998)

171. D.J. van den Heuvel, I.Y.Chan,
E.J.J.Groenen, M.Matsushita, J.Schmidt,
G.Meijer, Chem.Phys.Lett. **233**, 284 (1995)

172. F.Negri, G.Orlandi, F.Zerbetto,
J.Chem.Phys. **97**, 6496 (1992)

173. B.Renker, F.Gompf, R.Heid, P.Adelmann,
A.Heiming, W.Reichardt, G.Roth, H.Schober,
H.Rietschel, Z.Phys. B **90**, 325 (1993)

174. L.Pintschovus, B.Benker, F.Gompf, R.Heid,
S.L.Chaplot, M.Haluska, and H.Kuzmany,
Phys.Rev.Lett. **69**, 2662 (1992)

175. L.Pintschovus, S.L.Chaplot, Z.Phys., B98,
527 (1995)

176. M.R.Philpott, J.Chem.Phys., v.54, 111
(1971)

177. M.R.Philpott, In: Advances in Chemical Physics, Eds. I.Prigogine, S.A.Rice. Chichester, Wiley, 1973, v.23, p.227-341.

178. K.Yabana, G.F.Bertsch, Chem.Phys.Lett. **197**, 32 (1992)

179. M.Diehl, J.Degen, H.-H. Schmidtke, J.Phys.Chem., **99**, 10092 (1995)

180. R.D.Bendale, J.F.Stanton, M.C.Zerner, Chem.Phys.Lett., **194**, 467 (1992)

181. M.Patrini, F.Marabelli, G.Guizzetti, M.Manfredini, C.Castoldi, and P.Milani, Proc. ECS, Eds. K.M.Kadish and R.S.Ruoff, v.94-24, p.632.

182. E.A.Steinman, S.V.Avdeev, V.B.Efimov, A.I.Ivanov, A.N.Izotov, A.V.Kalmykov, V.V.Kveder, E.V.Markov, V.P.Nikitskii, R.K.Nikolaev, Yu.A.Ossipyan, G.I.Padalko, N.S.Sidorov, A.V.Bazhenov, R.A.Dilanyan, and S.S.Khasanov, J.of Low Temp.Phys. **v.119**, No:3-4, p. 223-32, (2000)

183 В.В.Кведер, В.Д.Негрий, Э.А.Штейнман,
А.Н.Изотов, Ю.А.Осипьян, Р.К.Николаев. ЖЭТФ **113**,
в.2 стр.1-13 (1998)

184. Bashkin I.O., Izotov A.N., Moravsky A.P.,
Negrii V.D., Nikolaev R.K., Ossipian Yu.A.,
Ponyatovsky E.G., and Steinman E.A.,
Chem. Phys. Lett. v272 p.32 (1997).

185. D.V.Dyachenko - Dekov, Yu.L.Iunin,
A.N.Izotov, V.V.Kveder, R.K.Nikolaev,
V.I.Orlov, Yu.A.Ossipian, N.S.Sidorov, E.A.Stein
man, Phys. St. Sol., (b) **222**, No. 1, p. 111-119,
(2000).