

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

На правах рукописи

ТЕРЕЩЕНКО Алексей Николаевич

**ДИСЛОКАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В
КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ ПРИМЕСНЫМ
СОСТАВОМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник

Штейнман Эдуард Александрович

Черноголовка 2011

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.	13
§1.1 Структура и рекомбинационные свойства дислокаций в кремнии.	13
§1.2 Дислокационная люминесценция в кремнии: природа излучающих центров, перспективы практического использования. .	25
§1.3 Влияние примесей на дислокационную люминесценцию в кремнии.	34
§1.4 Модели излучательной рекомбинации на дислокациях.	40
§1.5 Выводы и постановка задачи.	45
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ . . .	48
§2.1 Исходные характеристики образцов, использованных в работе. . .	48
§2.2 Приготовление образцов с дислокациями: пластическая деформация, многоступенчатая термообработка.	49
§2.3 Легирование образцов примесью меди. Проведение хлорного геттерирования.	50
§2.4 Измерение фотолюминесценции.	53

**ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА ДИСЛОКАЦИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ
РОСТЕ КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ. . . . 55**

§ 3.1. Типы и люминесценция дефектов, образующихся в результате многоступенчатого отжига кремния, выращенного по методу Чохральского. 57

§ 3.2. Влияние исходной концентрации кислорода в кремнии на формирование дефектов и их излучательные свойства. 68

§ 3.3. О формировании и эффективности центров дислокационной люминесценции, возникающих при отжигах Cz Si. 76

Выводы к главе 3 81

**ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В КРЕМНИИ. 83**

§4.1 Влияние различной концентрации меди на спектр дислокационной люминесценции в кремнии. 83

§4.2 Зависимость интенсивности краевой экситонной люминесценции от содержания меди в кремнии. 89

§4.3 Зависимость поведения дислокационной люминесценции легированных медью образцов от их термической обработки. . . . 93

 §4.3.1 Влияние выдержки образцов при комнатной температуре на спектр дислокационной люминесценции 94

 §4.3.2 Поведение спектра дислокационной люминесценции при изохронных отжигах образцов. 99

§4.4 Механизмы гашения медью дислокационной люминесценции в кремнии. 107

Выводы к главе 4 113

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ	114
§5.1. Влияние типа примеси и уровня легирования на интенсивность и структуру спектра дислокационной фотолюминесценции.	115
§5.2. Температурное поведение линий дислокационной люминесценции в образцах с различным типом и уровнем легирования.	121
§5.3. Интерпретация экспериментальных результатов, представленных в главе 5.	130
Выводы к главе 5.	135
ГЛАВА 6. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСЛОКАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. УТОЧНЕНИЕ МОДЕЛИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА ДИСЛОКАЦИЯХ.	137
§6.1. Динамика спада интенсивности линий дислокационной люминесценции во времени в образцах с различным спектральным распределением интенсивности дислокационной люминесценции.	137
§6.2. О модели излучательной рекомбинации на дислокациях.	144
Выводы к главе 6.	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

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

Идея применения ДЛ представляется весьма привлекательной, так как дислокационные центры свечения имеют относительно высокую температурную стабильность, а энергия излучения центров, ответственных за длинноволновую часть люминесценции, совпадает с окном наибольшей прозрачности волоконной оптики и находится в области прозрачности кремния. Кроме того, центры дислокационной люминесценции чрезвычайно устойчивы к термической обработке образцов, вследствие чего они

практически не подвержены деградации. Важно заметить, что к настоящему моменту удалось изготовить кремниевые светодиоды с внешней квантовой эффективностью 0.1% при комнатной температуре [5], что подтверждает реальную возможность создания излучателей на основе кремния.

Дислокации, в свою очередь, способны эффективно геттерировать различные примеси из объема кристалла, что может привести к образованию на дислокациях дополнительных каналов рекомбинации носителей заряда, и, как следствие, к снижению интенсивности ДЛ. Поэтому, с одной стороны, возникает необходимость исследования степени и механизмов влияния примесей на ДЛ. С другой стороны, известно, что вклад примесей не ограничивается одним лишь воздействием на интенсивность люминесценции, а имеет место влияние примесного состава образца на форму и спектральное положение некоторых линий ДЛ. Это указывает на более сложное взаимодействие примеси и излучающих дислокационных центров, которое может заключаться как во вхождении атомов какой-либо примеси в состав этих центров, так и в формировании комплексов «дислокация – примесь», в которых взаимная конфигурация дефектов определяет энергию оптических переходов. С этой точки зрения исследование особенностей ДЛ в кремнии в зависимости от его примесного состава может дать дополнительную информацию о природе центров, ответственных за длинноволновую часть ДЛ, которая к настоящему моменту до конца не ясна. Последнее обстоятельство является причиной того, что на данный момент весьма сложно оптимизировать процесс генерации данных центров.

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

Стоит заметить, что проблема влияния примесей на дислокационные состояния кремния состоит из двух основных частей: влияние электрически

активных примесей, связанное с кулоновским потенциалом заряженной дислокации, и влияние примесей, связанное с эффектом их собирания в деформационном поле дислокаций. Эти обстоятельства и определили выбор исследуемой примеси: для решения первой задачи был исследован широкий набор образцов с разным типом и уровнем легирования, причем в случае с кремнием n-типа использовались доноры различной химической природы. В рамках второй задачи было изучено влияние меди на центры ДЛ в кремнии. Выбор меди не случаен, так как из всех переходных металлов, медь в кремнии имеет самый высокий коэффициент диффузии и растворимость, что определяет высокую вероятность ее неумышленного введения в кремний в процессе изготовления приборов на его основе. Учитывая способность меди активно взаимодействовать с дислокациями, оказывая сильное влияние на их рекомбинационную активность [6, 7], вопрос о влиянии меди на центры, ответственные за ДЛ в кремнии, является весьма актуальным.

Кроме перечисленных примесей большое внимание в данной работе также уделено кислороду. Это связано с несколькими причинами: во-первых, монокристаллы кремния для микроэлектроники в основном выращивают по методу Чохральского, что означает присутствие в таком кремнии большого количества кислорода (до 10^{18} см^{-3}). К настоящему времени установлено, что кислород оказывает сильное влияние на ширину и положение длинноволновых компонент ДЛ [8-10]. Во-вторых, в микроэлектронной промышленности широко применяется процесс внутреннего геттерирования кремниевых пластин, протекающий при росте кислородных преципитатов. Заметим, что этот процесс на более поздних стадиях приводит к образованию дислокаций вокруг растущих частиц SiO_2 . Последнее весьма интересно с точки зрения нахождения технологичного пути введения дислокаций, так как их генерация с помощью пластической деформации оправдана в исследовательской работе, но не может быть использовано в промышленности. Поэтому определенная часть данной работы посвящена

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

Основные цели работы:

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

Научную новизну составляют следующие положения, выносимые на защиту:

1. Впервые проведено исследование излучательных свойств дефектов, образующихся в процессе преципитации кислорода в кремнии. Установлено, что источником возникающего и трансформирующегося в течение этого процесса спектра люминесценции в интервале энергии 0.75 – 0.9 эВ являются дислокации, испущенные из преципитатов. Показано, что в расчете на единицу длины излучательная эффективность дислокаций при их генерации из преципитатов кислорода почти на два порядка выше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией образца.
2. Обнаружен новый механизм гашения ДЛ примесью меди, заключающийся во влиянии растворенной меди только на центры D1/D2 ДЛ, что приводит к снижению интенсивности соответствующих линий. Данный

механизм реализуется даже при комнатной температуре и особенно эффективен при малых концентрациях меди.

3. Обнаружено, что полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами, которая наблюдается при уровне легирования кремния мелкими донорами $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ или акцепторами $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2.

4. Установлено, что независимо от химической природы мелких доноров (Sb, P, As, Bi), увеличение их концентрации в кремнии приводит к уменьшению интенсивности полос D1/D2 как в абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы D4.

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

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

7. Предложена модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от

минимума зоны проводимости упругими полями 90^0 и 30^0 частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90^0 частичной дислокации.

Практическая значимость работы:

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

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

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

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

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке задач исследований, выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и их подготовке к публикации.

Апробация работы и публикации:

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях:

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

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

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, основных выводов и списка цитируемой литературы из 114 наименований. Объем диссертации составляет 162 страницы, включает 58 рисунков и 5 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

§1.1 Структура и рекомбинационные свойства дислокаций в кремнии.

Дислокации в кремнии представляют собой протяженные дефекты, сохраняющие трансляционную симметрию кристаллической решетки вдоль своей линии, но нарушая ее в поперечном направлении, т.е. дислокацию можно рассматривать как своего рода одномерную наноструктуру. Результаты различных методов исследования показывают, что в кремнии, обладающим гранцентрированной кубической (гцк) решеткой, система скольжения $\{111\} \langle 110 \rangle$ является основной. Это означает, что при пластической деформации кристаллов подавляющее большинство дислокаций движутся в плоскостях $\{111\}$ и имеют вектор Бюргерса (**b**) типа $\langle 110 \rangle$. Фактически в общем случае могут одновременно действовать 12 систем скольжения: в каждой из четырех плоскостей типа $\{111\}$ активны три вектора Бюргерса.

Существует два возможных набора $\{111\}$ систем скольжения дислокаций: “shuffle set”, когда ядро дислокации находится между плоскостями $\{111\}$ с большим расстоянием (плоскость 1a на рис.1.1.1), и “glide set”, когда ядро находится между плоскостями $\{111\}$ с меньшим расстоянием (плоскость 1б на рис.1). Дислокации этих двух наборов имеют разную структуру ядра $[11]$ и имеют различные электронные свойства.

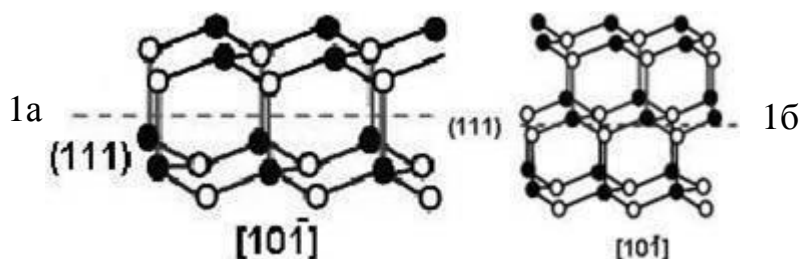


Рисунок 1.1.1 Возможные наборы $\{111\}$ систем скольжения дислокаций в кремнии.

Поскольку энергия полной дислокации пропорциональна b^2 , стабильной является дислокация с наименьшим возможным вектором $\mathbf{b} = 1/2\langle 110 \rangle$. 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 Бюргера полной дислокации, а b_2 и b_3 векторы Бюргера расщепленных дислокаций, то расщепление полной дислокации на частичные является энергетически выгодным. Поскольку b_1 наименьший возможный вектор Бюргера в совершенной решетке, b_2 и b_3 соответствуют искаженной решетке, или, как принято говорить, структуре с дефектом упаковки. 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 на единицу длины дислокации и сопровождается появлением силы притягивания между частичными дислокациями. Ситуация, когда эти две силы равны, называется равновесной, а соответствующее расщепление - равновесным. Здесь важно отметить, что величина расщепления может меняться дискретным образом. Заметим также, что 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.

К настоящему времени хорошо известно, что в результате пластической деформации кристаллов кремния при температурах выше 700°C в основном генерируются винтовые и 60° дислокации скользящего набора [12]. При этом 60° дислокации расщепляются на 90° - и 30° -

частичные, а винтовые на две 30° - частичные. На рисунке 1.1.2 показана атомная модель полной и расщепленной 60° дислокации.

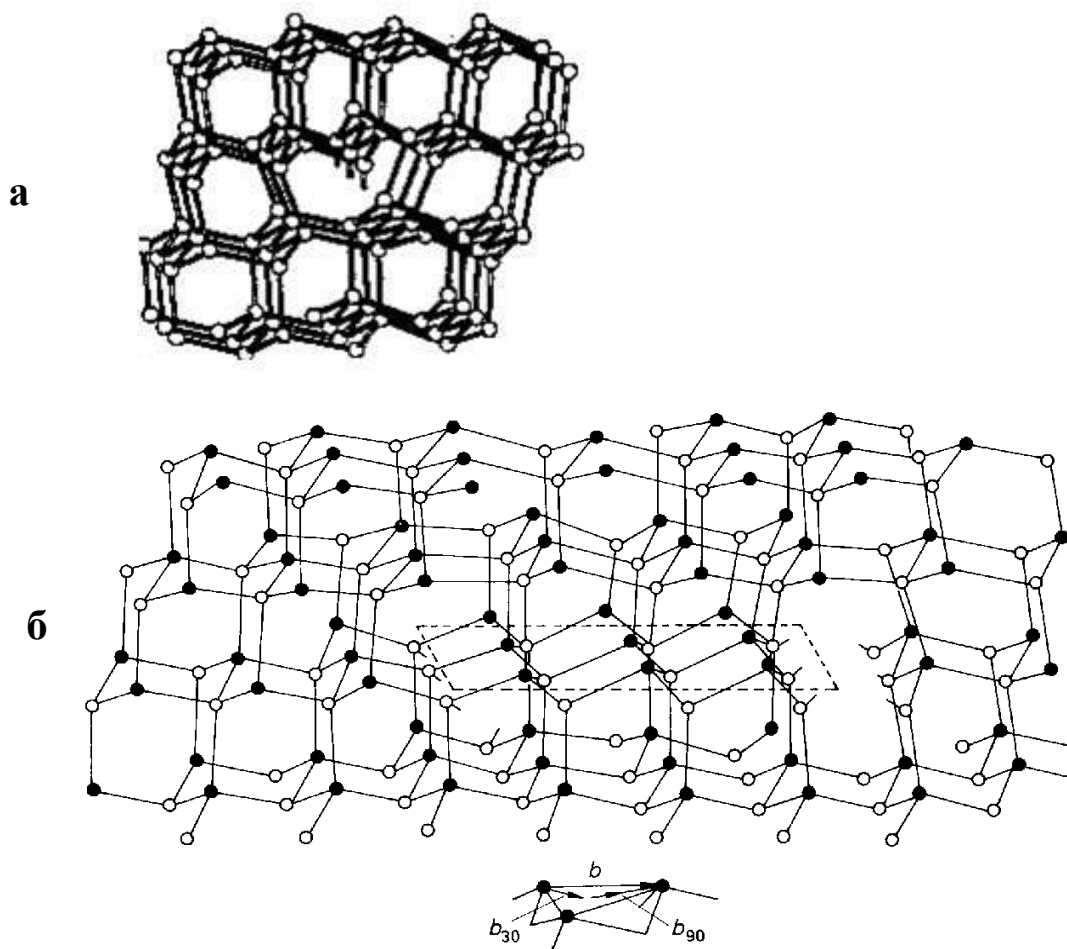


Рисунок 1.1.2. **а** - полная 60° дислокация, **б** - диссоциированная 60° - glide-set дислокация. Лента дефекта упаковки соединяет две частичные дислокации Шокли - слева 30° - частичная, справа - 90° - частичная.

Как видно на рис. 1.1.2, ядра дислокаций должны содержать одномерные цепочки оборванных связей, однако детальные расчеты [13, 14] показывают, что энергетически выгодной является деформация ядер частичных 30° - и 90° - дислокаций с попарным замыканием оборванных связей (так называемая реконструкция ядер дислокаций). На рис.1.1.3

показано, как может происходить реконструкция ядер 90° - и 30° - частичных дислокаций.

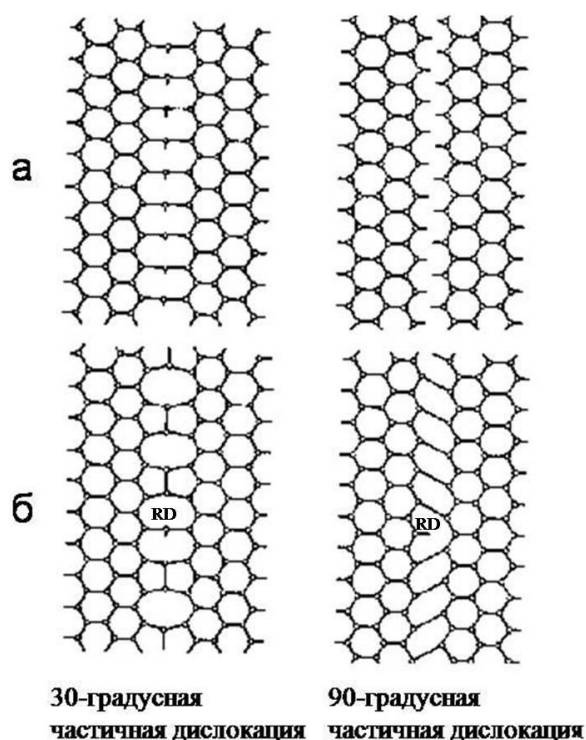


Рисунок 1.1.3. Вид атомной плоскости $[111]$ содержащей ядра 30° - и 90° - частичных дислокации Шокли. **а** - нереконструированные ядра, **б** - реконструированные. **RD** - дефект реконструкции - топологический солитон, содержащий оборванную связь.

Из расчетов [13, 14] также следует, что электронный спектр реконструированной дислокации должен содержать две одномерные (1D) зоны E_{Dv} и E_{Dc} , отщепленные за счет сильной деформации решетки от валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c трехмерного кристалла. Сейчас можно считать установленным [15], что с регулярными участками 60° дислокаций в кремнии связаны две одномерные зоны: $E_{Dv}=E_v+0.08eV$ и $E_{Dc}=E_c-0.08eV$ отщепленные от валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c , соответственно.

При достаточно высоких температурах дефекты реконструкции могут двигаться вдоль дислокационной линии и аннигилировать при встрече друг с другом. Таким образом, концентрация оборванных связей, относящихся к дефектам реконструкции, может меняться в зависимости от термической обработки кристалла.

Что же касается “shuffle set” дислокаций, генерация которых в кремнии происходит при очень низких температурах (20°C - 450°C) и высоких напряжениях (1.5 – 5 ГПа) [16, 17], то они не могут диссоциировать на частичные и имеют оборванные связи, направленные практически по нормали к плоскости скольжения. В данном случае реконструкция связей требует значительных смещений атомов, что является энергетически невыгодным процессом.

В дополнение к вышесказанному отметим, что кроме дефектов реконструкции реальные дислокации содержат также целый ряд других специфических дефектов в своих ядрах, с которыми связаны глубокие локализованные электронные состояния. Во-первых, реальные дислокации не прямолинейны. Они искривлены, что на микроскопическом языке означает наличие на них элементарных ступенек в плоскости скольжения (кинки). За счет поперечного скольжения образуются ступеньки, выходящие из плоскости скольжения (джоги). Кроме того, в ядрах дислокаций и в их окрестности могут содержаться точечные дефекты и различные примеси, а также их комплексы. Наконец то, что реконструкция ядер дислокаций является энергетически выгодной, не означает, что они всегда реконструированы по всей длине. Если пластическая деформация осуществлялась при достаточно низкой температуре и в ядре дислокации имеется много дефектов, отдельные участки дислокаций могут содержать нереконструированные "кластеры" оборванных связей.

Следует также заметить, что в результате пересечения дислокаций, движущихся в различных плоскостях скольжения, могут образовываться различные более сложные конфигурации и типы дислокаций. Одним из

примеров может являться образование неподвижных дислокаций Ломера, являющихся результатом пересечения 60° дислокаций и имеющих структуру ядра сильно отличную как от 60° , так и от винтовых дислокаций.

Таким образом, мы видим, что реальная дислокация в кремнии представляет собой весьма сложный как в геометрическом плане, так и с точки зрения электронного спектра протяженный объект с целым набором дефектов, комбинация и концентрация которых, безусловно, оказывает сильное влияние на различные свойства дислокаций.

Одним из наиболее важных таких свойств является рекомбинационная активность дислокаций. Для исследования их рекомбинационной способности используется несколько экспериментальных методик, например, сканирующая нестационарная спектроскопия глубоких уровней (SDLTS), сканирующая фотолюминесценция, измерения тока индуцированного электронным пучком (EBIC) и др. Наиболее широкое применение нашла методика EBIC, которая 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 их концентрация будет $G \cdot \tau$, где G - скорость генерации, а τ - время жизни неравновесных носителей. Фактически τ зависит от нескольких параметров, таких как температура образца, коэффициент диффузии носителей заряда, 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, т.е. EBIC контраст отражает рекомбинационную активность дислокаций. Так как рекомбинационная активность зависит от температуры образца и концентрации неравновесных носителей, то контраст является функцией температуры и величины тока электронного пучка.

Интенсивное исследование рекомбинационной активности дислокаций в кремнии показало, что дислокации в разных образцах часто демонстрируют различное поведение контраста [6, 18-20].

На рис.1.1.4 показан пример поведения C в различных образцах, но при идентичных экспериментальных условиях.

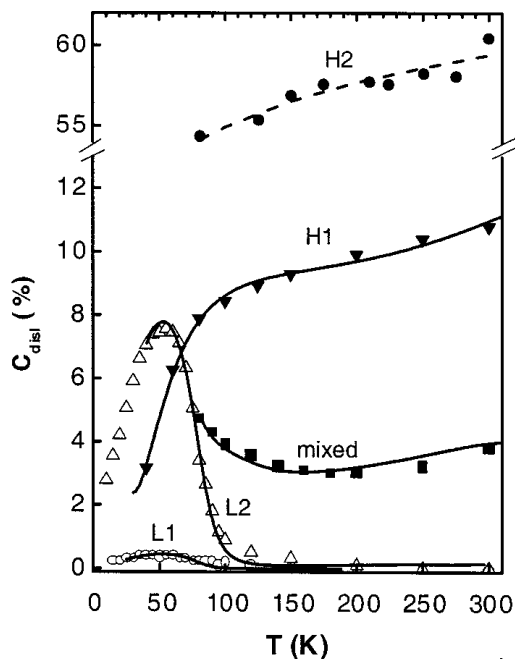


Рисунок 1.1.4. Температурная зависимость ЕВІС контраста дислокаций в кремнии. Различные типы поведения отражают влияние различной концентрации глубоких уровней, связанных с захваченной на дислокации примесью. Точки соответствуют экспериментальным результатам, кривые – расчету на основе модели [21].

Авторы работы [22] разделили температурное поведение контраста на четыре основных категории: L1, L2, H1 и H2. Дислокации типа L1 и L2 дают контраст C , 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, заполнение которых уменьшается с повышением температуры.

Напротив, дислокации второго типа N1 и N2 дают значительный контраст и при высоких температурах, причем для N2 он значительно больше. Последнее объясняется возросшим участием глубоких состояний в рекомбинации на дислокациях. Такие состояния могут возникать, в частности, за счет собирания металлических примесей на дислокациях в преципитаты.

Анализ литературы показывает, что наряду с другими примесями (например, кислородом [23]) особенно сильное влияние на рекомбинационные свойства дислокаций оказывают примеси переходных металлов [6, 7, 19, 24-30].

На примере примеси меди авторы работы [6] показали, что контраст дислокаций значительно усиливается (до 7% при $T=80\text{K}$) уже при концентрации металла в образце порядка 10^{13}см^{-3} , в то время как в исходном образце без меди он составлял 0.4% при этой же температуре.

Промежуточным итогом проведения экспериментальных исследований влияния примеси на электрические свойства дислокаций можно считать появление модельных представлений процесса рекомбинации на декорированных дислокациях [21]. В данной работе сделано предположение, что скорость рекомбинации неосновных носителей заряда на дислокациях сильно зависит от декорирования дислокаций примесями переходных металлов.

Авторы представили модель, позволяющую количественно описать процессы безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей на декорированной дислокации (рис.1.1.5).

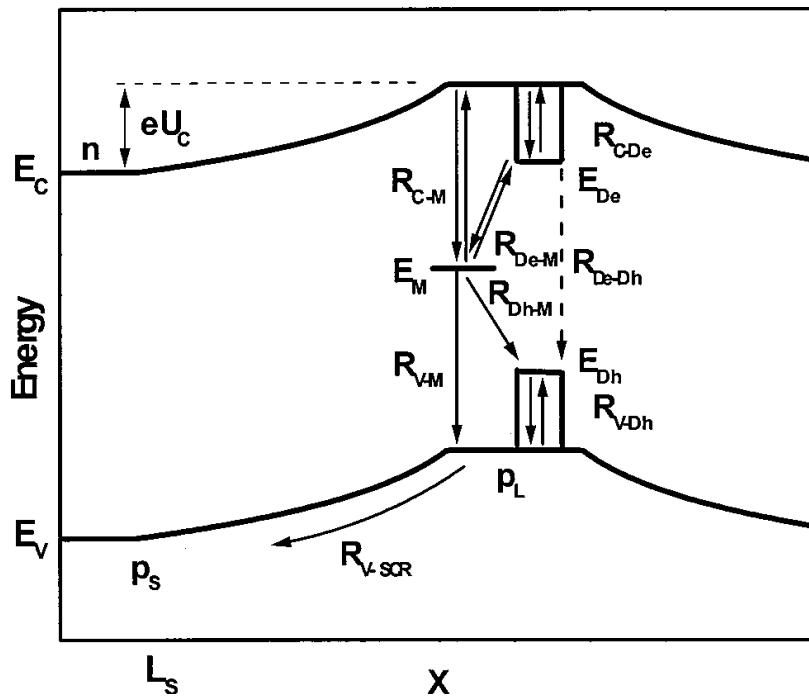


Рисунок 1.1.5 Рекомбинация носителей заряда на дислокациях [21]. В случае чистых дислокаций скорость рекомбинации определяется прямой рекомбинацией электронов и дырок, захваченных одномерными дислокационными зонами E_{De} , E_{Dh} (канал R_{De-Dh}). При наличии глубоких центров с энергетическим уровнем E_M , носители, захваченных в E_{De} , E_{Dh} ,

Модель учитывает наличие сравнительно мелких одномерных зон на регулярных участках дислокаций и глубокого электронного уровня, соответствующего примесным атомам, сегрегированным на дислокации. Предполагается возможность обмена электронами между одномерными зонами и глубокими локализованными состояниями. Как следствие, рекомбинация носителей, захваченных в дислокационную зону, значительно усиливается при наличии даже небольшого количества примесных атомов в ядре дислокации. Представленная модель позволяет не только объяснить экспериментально полученные зависимости скорости безызлучательной рекомбинации на дислокациях от температуры и интенсивности

возбуждения, но и оценивать концентрацию примесных глубоких уровней на дислокации из экспериментальных данных.

Величина контраста и его температурное поведение могут меняться при уменьшении рекомбинационной активности центров на дислокациях или при понижении их концентрации. Этого можно достичь, например, применяя процедуру геттерирования образца. Авторы работы [31] исследовали влияние геттерирования алюминием на рекомбинационную активность дислокаций. Сравнительные измерения LBIC, проведенные до и после процесса геттерирования, показали сильное уменьшение их рекомбинационной активности. По объяснению авторов, в процессе алюминиевого геттерирования происходит перемещение металлических примесей, ранее захваченных дислокациями, в слой Al. Таким образом, на дислокациях уменьшается число центров активной рекомбинации.

Похожий результат был получен в работе [32], в которой при помощи методов LBIC и DLTS исследовалась рекомбинационная активность дислокационных рядов. Процедура диффузии фосфора приводила к сильному уменьшению как контраста LBIC, так и дислокационных пиков в спектре DLTS. По предположению авторов, основной канал рекомбинации носителей заряда образуют примеси, собирающиеся на дислокациях. Поэтому уменьшение рекомбинационной активности дислокаций в процессе диффузии фосфора авторы связывают с геттерированием примесных атомов, захваченных дислокациями.

Помимо геттерирования, заметное воздействие на электрически активные центры, в том числе и примесные, имеет водородная пассивация. Впервые пассивация дислокационных глубоких уровней атомарным водородом наблюдалась в работе [33], где методом DLTS изучалось влияние обработки образцов в высокочастотной водородной плазме на глубокие дислокационные электронные и дырочные состояния, возникающие при низкотемпературной 700°C пластической деформации монокристаллов

кремния n- и p-типа. Показано, что гидрирование приводит к резкому уменьшению числа всех донорных и акцепторных состояний в запрещенной зоне глубже ~ 0.16 эВ. Компенсация акцепторного действия дислокаций при имплантации водорода была также обнаружена в работе [34]. Авторы пришли к выводу, что атомарный водород насыщает оборванные связи дислокаций. Пассивация водородом различных дислокационных дефектов, в частности, оборванных связей, наблюдалось также в работе [35].

Авторы [36] изучали влияние отжига на высокочастотную проводимость пластически деформированного кремния. Показано, что насыщение образцов водородом в водородной плазме приводит к увеличению дислокационной СВЧ-проводимости, которую авторы связывают с одномерными зонами, вызванными деформационным потенциалом дислокации. В данной работе была определена их глубина: $E_C - 0.08$ эВ и $E_V + 0.06$ эВ. Полученные результаты объясняются пассивацией глубоких дефектов на дислокациях, что приводит к увеличению заполнения электронами и дырками дислокационных одномерных зон, на которые водород почти не влияет. С этими выводами согласуются и данные работы [27], в которой с помощью низкотемпературных измерений ЕВІС было показано, что основное число (90%) мелких электронных состояний, относящихся к дислокациям, не подверглось пассивированию, в то же время произошла эффективная пассивация более глубоких уровней. При этом совместное применение процедур водородной пассивации и фосфорного геттерирования позволяло достигать пассивации глубоких уровней [37] и переводить температурное поведение контраста из типа Н1 в тип L2. Однако перевода в L1 (состояние, соответствующее чистым дислокациям) не наблюдалось. Кроме того, пассивация в водородной плазме не приводила к существенному изменению контраста Н2 (дислокации, декорированные преципитатами меди) [6].

Эти данные, с одной стороны, означают, что не всю примесь, захваченную на дислокации, можно удалить фосфорным геттерированием

или запассивировать водородом. С другой стороны, очевидно, что эффективность данных методов зависит не только от концентрации и вида примеси, но и от ее состояния на дислокациях.

§1.2 Дислокационная люминесценция в кремнии: природа излучающих центров, перспективы практического использования.

В большинстве полупроводников дислокации гасят рекомбинационное излучение, оказывая тем самым нежелательное воздействие на оптические свойства материала. Совершенно другая ситуация реализуется в кремнии, где фотолюминесценция (ФЛ) пластически деформированных образцов характеризуется интенсивным свечением, содержащим ряд особенностей, привлекающих внимание как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с позиции перспектив практического использования. Наличие интенсивного дислокационного излучения сделало возможным изучение дислокационных состояний в этом материале как с использованием собственно люминесцентной методики, так и в ее комбинации с другими методами.

Рекомбинационное излучение, связанное с дислокациями в кремнии, впервые было обнаружено в 1976 году [38]. При $T=4.2\text{K}$ дислокационному излучению как в n- так и в p-типе кремния авторы сопоставили серию линий с энергиями в максимуме 0.812, 0.875, 0.934, 1.000 эВ, которые были названы соответственно D1, D2, D3, D4. Характерной особенностью спектров дислокационной фотолюминесценции (ДФЛ) является зависимость формы и относительной интенсивности линий от условий деформации и последующей термической обработки образцов [9, 39-41].

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 [39, 42]. При понижении температуры деформации и при повышении плотности дислокаций в спектре ДФЛ возникает широкое фоновое свечение, простирающееся от 0.75эВ до 1.05эВ [9, 39, 42], которое не зависит от линейчатого спектра. С увеличением плотности дислокаций растет общая интенсивность линий и фона [43], линии D1 и D2 заметно уширяются, в то время как линии D4 и D3 такого уширения

не демонстрируют. 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. [39].

Интенсивное изучение особенностей ДЛ ставило перед собой главную задачу - понимание природы излучающих дислокационных центров. Одним из первых шагов в данном направлении является пьезоспектроскопическое исследование дислокаций. Такие измерения позволяют изучать симметричные свойства дислокационных центров свечения и заключаются в исследовании влияния одноосной упругой деформации на спектры центров. Первые результаты, полученные в работе [42] показали монотонное смещение всех линий ДЛ с увеличением одноосного напряжения, причем линии D1/D2 смещались в сторону высоких энергий, а D3/D4 в область низких энергий. На основе этих данных авторы впервые разделили линии ДЛ на две группы: D1/D2 и D3/D4.

Так как величина смещения D3/D4 совпадала с изменением ширины запрещенной зоны кремния, авторы пришли к выводу, что данной группе линий соответствуют переходы типа зона - дислокационный уровень, а переходы, связанные с D1/D2, соответствуют аннигиляции пар носителей, локализованных на соответствующих центрах.

Позднее в работах [44, 45] было обнаружено, что под действием одноосного напряжения происходит не только сдвиг линий ДЛ, но и их расщепление на две компоненты, причем расщепления линий D3/D4 можно добиться при приложении нагрузки в направлении, перпендикулярном работающей плоскости скольжения. Все эти результаты говорят о том, что природа групп линий D1/D2 и D3/D4 различна, но связана непосредственно с дислокациями.

В работе [46] использовалась деформация образцов при больших нагрузках (до 500 МПа) и небольшой температуре ($420\text{-}650^\circ\text{C}$) для получения длинных прямолинейных сегментов дислокаций. Были обнаружены одинаковый сдвиг и расщепление линий D1 и D2, что говорит в пользу

предположения об их схожести. На основании полученных результатов авторы сделали вывод о том, что расщепление линий D1/D2 происходит из-за ориентационного вырождения случайно ориентированных точечных центров с тетрагональной симметрией. Авторы также заключили, что центры D1 и D2 связаны с дислокациями, однако поставили под сомнение их нахождение непосредственно на дислокациях.

В кубических кристаллах, к которым относится и кремний, эффективным методом изучения анизотропии центров является исследование поляризации связанных с ними оптических переходов. Попытка таких исследований была предпринята в [43, 45], где было показано, что линии ДЛ имеют преимущественную поляризацию вдоль дислокационных линий. В работе [47] были проведены подробные исследования поляризационной зависимости линий дислокационной фотолюминесценции в пластически деформированном кремнии от направления распространения света и структуры дислокаций. Измерения показали, что для линий D1/D2 вектор поляризации направлен перпендикулярно плоскости скольжения, тогда как для D3/D4 его направление совпадает с вектором Бюргерса. Стоит заметить, что этот результат не согласуется с выводом авторов работы [46] о равнозначности всех направлений для центров D1/D2.

Позднее аналогичные результаты поляризационных исследований (о различном направлении векторов поляризации для групп D1/D2 и D3/D4) были получены в работах [48, 49]. В частности, авторы последней работы на основании поляризационных измерений пришли к выводу, что линии D1/D2 связаны с дефектом упаковки, соединяющим частичные дислокации Шокли и доказали ошибочность выдвинутой ранее гипотезы [50] о связи излучения D1/D2 с наличием дислокаций Ломера-Котрелла. Таким образом, основным результатом поляризационных исследований дислокационного излучения является доказательство его взаимосвязи с наличием дислокационной сетки. Кроме того, эти исследования, также как и пьезоспектроскопические,

показали, что дислокационные центры, ответственные за группы линий D1/D2 и D3/D4, имеют существенно разную структуру.

Существенный шаг в понимании физической природы линий D3/D4 был сделан в работах [51-56]. Авторы применили специальную процедуру двухступенчатой пластической деформации, заключающейся в предварительном введении дислокаций при повышенных температурах (850 - 1000⁰С) и последующей деформации при низких температурах (~ 400⁰С) и высоких напряжениях (~ 300 МПа). Деформация завершается охлаждением образцов под нагрузкой. Электронно-микроскопические исследования показали, что при такой деформации дислокации выпрямляются и располагаются вдоль эквивалентных кристаллографических направлений типа <110> в плоскости скольжения [57]. При этом величина расщепления дислокаций на частичные составляла порядка 100-150 Å. Заметим, что «равновесное» расщепление дислокаций, не находящихся под действием нагрузки, составляет величину ~ 50 Å [58]. В таких образцах, вместо традиционных линий D3/D4, наблюдаются две новые полосы, получившие название D5 и D6. В спектре ДФЛ авторам [51] удалось разрешить тонкую структуру уширенной линии D5, которую ранее [46] связывали с прямолинейными сегментами дислокаций. Показано, что эта полоса представляет собой суперпозицию по крайней мере 11-ти линий со схожими энергетическими и кинетическими характеристиками. Оказалось, что спектры линий D5/D6 зависят от параметра ширины дефекта упаковки. Уменьшая посредством отжига его величину до нормального релаксированного состояния, можно преобразовать линии D5/D6 в линии D3/D4 [51, 52, 54].

Позднее, используя данные о положении линий тонкой структуры, в работе [55] была получена эмпирическая формула, описывающая их энергетическое положение. На основе приведенных результатов, авторы работ [51, 55, 56] пришли к выводу, что полосы D3/D4 являются результатом рекомбинации носителей на прямолинейных сегментах 60⁰ дислокаций.

Кроме того, в последней работе было предположено, что D3 является фононным повторением линии D4.

В работе [59] в кристаллах кремния был измерен электродипольный спиновый резонанс (ЭДСР) на прямолинейных дислокациях с равновесным и неравновесным расщеплением. Показано, что g -фактор дырок в одномерных энергетических зонах, соответствующих дислокациям, зависит от величины их расщепления. Этот результат согласуется с известным из [51] фактом зависимости энергии линий D3/D4 ДФЛ от величины расщепления 60° -дислокаций и является сильным аргументом в пользу того, что линии D3 и D4 соответствуют рекомбинации электронов и дырок в одномерных дислокационных зонах, причем D4 – безфононная линия, а D3 – ее фононное ТО повторение. Такая интерпретация природы линий D3/D4 на данный момент не встречает никаких противоречий со стороны экспериментальных фактов.

В отличие от коротковолновой части спектра ДФЛ, к настоящему времени так и не удалось создать какую-либо модель D1/D2 центров, удовлетворительно описывающую большинство экспериментальных результатов. Кроме того, существующие данные о природе центров D1/D2 довольно противоречивы. Например, в уже упомянутой выше работе [46] было показано, что центры свечения D1/D2 находятся не на всех дислокациях, в то время как авторы [9] указывали на то, что эти центры должны быть в области ядра дислокации и возможно связаны с кинками. Чтобы избежать такого несогласования, авторы [46] сделали предположение, что центры излучения D1/D2 расположены в областях криволинейных участков дислокаций.

Предположение о связи линий ДЛ с геометрическими особенностями дислокационных линий также можно найти в работах [60, 61], где авторы связывают линии D1/D2 со ступеньками краевого типа.

Линии ДЛ также связывались и с различными типами дислокаций, например, в работе [62] линия D1 была сопоставлена с дислокациями Ломера-

Коттрела, D2 – с дислокациями Франка, а D3 и D4 с 90° частичными дислокациями.

Для выяснения вопроса о расположении центров дислокационной люминесценции авторы [25, 63, 64] применили катодолюминесцентный режим работы сканирующего электронного микроскопа для исследования пластически деформированного кремния. Ограниченная разрешающая способность данной методики позволяла получить только качественный ответ о локализации центров: в пределах или за пределами плоскостей скольжения или в местах их пересечения. В обеих работах пришли к выводу, что центры свечения D3/D4 лежат на дислокациях в плоскостях скольжения, тогда как центры D1/D2 по мнению [25, 64] находятся между плоскостями скольжения, а по мнению [63] в местах их пересечений. Авторами последней работы был сделан вывод, что возможными кандидатами в качестве центров D1 и D2 ДЛ могут рассматриваться как дислокации Ломера-Коттрела, так и джоги на 60° или винтовых дислокациях. Однако в обеих работах говорится, что пространственные распределения совпадают для линий D1 и D2.

В работе [29] методом катодолюминесценции исследовались SiGe/Si структуры и было получено, что D2, D3 и D4 линии наблюдались вдоль близко расположенных друг к другу дислокаций, в то время как D1 только в местах пересечения дислокаций. Распределение D3/D4 центров вдоль дислокации более однородно по сравнению с таковым для D2. При этом авторы не обнаружили какой-либо ДЛ на отдельно взятой дислокации. В итоге, авторы пришли к выводу, что центры D3/D4 является результатом рекомбинации носителей на прямолинейных сегментах дислокаций, в то время как D1 и D2 являются результатом реакции пересекающихся дислокаций, что согласуется с вышеприведенной работой [63]. К аналогичному результату о природе линий ДЛ пришли и авторы работы [65], где также исследовались оптические и структурные свойства SiGe/Si структур.

В литературе существуют и другие гипотезы о природе центров, ответственных за ДЛ в кремнии. Так, например, авторы теоретической работы [66] связали дислокационную фотолюминесценцию в Si и SiGe структурах со стабильными кластерами межузельных атомов, взаимодействующий с 60° дислокацией. Расчеты энергии связи кластеров I_3 и I_4 с 90° и 30° частичными дислокациями, основанные на представлении о плотности состояний, дали значение в диапазоне 1.5 - 3.6 эВ. Следующий из этих вычислений соответствующий глубокий уровень $E_V+0.4$ эВ согласуется с измерениями DLTS в кремнии p-типа. Авторы данной работы полагают, что такие кластеры могут служить эффективными дислокационными стопорами и возможно их наблюдение методом просвечивающей электронной микроскопии.

В статье [67] рассмотрены свойства мульти-вакансий и мульти-межузлий, дающих полосу люминесценции с энергией около 1 эВ. По предположению авторов, формирование этих дефектов в ядре дислокации может привести к появлению линий дислокационной фотолюминесценции D1-D4 в Si и SiGe структурах.

В качестве возможных источников линий D1и D2 в литературе рассматривались и примесно-дислокационные комплексы: например, в работе [68] исследовались образцы Cz-Si, в которых путем высокотемпературного отжига образовывались кислородные преципитаты и возникала интенсивная ДЛ, состоящая только из линий D1и D2. На основе экспериментальных результатов делается вывод о весьма сложной корреляции линии D1(807 мэВ) с наличием оптически активных собственных межузельных атомов и кислородных кластеров. В работах [25, 28, 69, 70] авторы показали, что дислокационная люминесценция в очень чистых образцах кремния с содержанием переходных металлов $< 10^{11}$ см⁻³ отсутствует. Легкое легирование ($\sim 10^{13}$ см⁻³) таких образцов Cu, Fe, Ni, Ag или Au приводило к возникновению спектров ДФЛ (только линий D1и D2), причем наблюдалась явная зависимость интенсивности линий ДЛ от

концентрации примеси. Таким образом, авторы заключили, что длинноволновая часть ДЛ связана с дислокациями, декорированными атомами переходных металлов. Аналогичный результат был получен и в работе [71], где образцы с различным содержанием кислорода подвергались двухступенчатому отжигу (1-й этап: 450⁰С – 900⁰С (100часов), 2-й этап: 1050⁰С (250часов)). В результате данной процедуры линии D1и D2 наблюдались только в образцах с высоким содержанием кислорода. Однако после легирования образцов примесью меди линии D1/D2 появлялись и в образцах с низким содержанием кислорода. На основании полученных экспериментальных данных автором делается вывод, что излучение в области линии D1связано со взаимодействием краевой компоненты дислокационной петли и атомами примеси, в то время как линия D2 является результатом взаимодействия винтовой компоненты с примесью. В свою очередь, авторы работы [72] методами просвечивающей электронной микроскопии, фотолюминесценции и нестационарной спектроскопии глубоких уровней исследовали дислокационную сетку, полученную прямым соединением кремниевых пластин. В данной работе авторы связывают линию D1с винтовыми дислокациями в сетке, что противоречит выводам предыдущей работы.

Таким образом, несмотря на длительное изучение центров, ответственных за ДФЛ, микроскопическая природа длинноволновых линий остается неизвестной. В то же время, линия D1представляет наибольший интерес для прикладных применений, например, как уже упоминалось в начале данной работы, для создания светоизлучающего диода на кремниевой основе. Впервые наблюдать люминесценцию в области D1при комнатной температуре удалось авторам работы [73], где исследовалась дислокационная фото- и электролюминесценция сильно деформированных кристаллов кремния. Немного позднее в работе [74] исследовалась электролюминесценция при комнатной температуре при протекании тока через n⁺-р кремниевый светодиод, содержащего большую плотность

дислокаций (10^8 - 10^9 см⁻²) в области перехода. Авторы оценили полученную внешнюю эффективность D1- электролюминесценции на уровне 10^{-6} . В дальнейшем авторы работ [5, 75] показали, что комбинацией процедур геттерирования и водородной пассивации можно значительно понизить концентрацию центров безызлучательной рекомбинации на дислокациях. Это приводит к возрастанию интенсивности люминесценции в D1 области на несколько порядков. Полученное в этих работах значение внешней квантовой эффективности светодиодов на кремнии составило уже 10^{-3} при комнатной температуре, что является на сегодняшний день лучшим показателем для светодиодов на основе дислокационной люминесценции.

Таким образом, к настоящему времени показана реальная возможность получения ДЛ в спектральной области, приемлемой для создания фотонной логики внутри кремниевых чипов (1.5мкм). Из приведенных экспериментальных данных также следует возможность дальнейшего увеличения квантового выхода люминесценции. Кроме того, существуют дополнительные возможности по увеличению эффективности светодиодов на кремнии, например, нанесение просветляющих покрытий, специальное текстурирование поверхности р-п структур, правильное соединение с волноводом и т.д.

§1.3 Влияние примесей на дислокационную люминесценцию в кремнии.

В предыдущем параграфе мы видели, что рекомбинационная активность дислокаций в значительной степени определяется захваченной на нее примесью. Как следствие, вид примеси и ее концентрация оказывают определенное воздействие и на дислокационное излучение. Поэтому данный раздел работы посвящен обзору результатов по исследованию особенностей ДЛ в кремнии с различным примесным составом. В первую очередь это относится к электрически активным примесям (Р, В, As и др.), атомы которых могут взаимодействовать с ядром дислокации, образуя центры ее закрепления с большими (до 3 эВ) энергиями связи [76, 77]. При этом дислокации, являясь многоуровневыми центрами, могут существенно менять свое состояние в зависимости от заряда, захваченного на дислокацию.

В первых работах [43] было отмечено, что спектры ФЛ в образцах кремния р- и n-типа (с концентрациями бора и фосфора 10^{14} см^{-3}) имеют одни и те же основные особенности и положение линий ДЛ не зависит от типа проводимости образца. В работе [46] авторы исследовали ДЛ в кремнии с содержанием бора и фосфора порядка 10^{16} см^{-3} и не обнаружили влияния этих примесей на тонкую структуру дислокационных линий. О независимости ДЛ от химической природы легирующей примеси (для случаев Р, В, As) сообщалось также в работе [78].

Однако в работе [9] где исследовался кремний с концентрациями фосфора $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$ было показано, что высокое содержание этой примеси в кристалле значительно понижает интенсивность дислокационной люминесценции, причем интенсивность длинноволновых линий D1 и D2 падает быстрее по сравнению с D4/D3. В данной работе предполагается, что рекомбинационная активность дислокационных центров свечения уменьшается в результате образования фосфорной атмосферы вокруг дислокаций.

Аналогичный результат был получен и в более поздних работах, например в [60, 61], где авторы связали наблюдаемый эффект с возможной пассивацией центров D1 и D2 атомами фосфора в результате их химического взаимодействия с соответствующими центрами ДЛ. Кроме того, в последних двух работах авторы не обнаружили такого же сильного влияния высокой концентрации бора ($[B_s] > 10^{16} \text{ см}^{-3}$) на интенсивность длинноволновой части спектра ДЛ, как в случае с примесью фосфора.

В упомянутой выше работе [9] авторы также исследовали влияние различной концентрации кислорода на спектр ДФЛ. При сравнении спектров ДЛ образцов с различным содержанием кислорода ($[O_i] < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) было получено, что при высоком содержании данной примеси полоса D1 смещалась в сторону больших энергий. Ранее аналогичный результат наблюдался в работе [8], где авторы провели более подробное исследование особенностей спектра ДФЛ в образцах с различным содержанием кислорода. Отжиг образца с $[O_i] \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре 750°C приводил не только к сдвигу линии D1 в сторону больших энергий, но и к ее значительному уширению. Аналогичное поведение, но в меньшей степени, наблюдалось и для линии D2. В то же время в образце с содержанием кислорода $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ такая процедура практически не вызывала никаких изменений в спектре ДЛ. Создав градиент концентрации кислорода его имплантацией в образец Fz-Si, а затем стравливая слои и измеряя спектры ФЛ, авторы получили, что с уменьшением концентрации кислорода уменьшается полуширина линии D1. Наблюдаемый эффект авторы последних двух работ связали с образованием примесной кислородной атмосферы вокруг дислокаций, которая оказывает влияние на энергию оптических переходов.

Связь уширенной и смещенной в коротковолновую сторону линии D1 с кислородно-дислокационным взаимодействием подтверждается в более поздней работе [41], где исследовалось поведение длинноволновой части ДЛ при закалке образцов. Показано, что высокотемпературная закалка приводит

к заметному сужению линий D1, D2, что интерпретируется авторами как результат испарения примесей с дислокаций и проявления в спектре ДФЛ чистых дислокационных состояний. Последующие отжиги закаленных образцов приводят к появлению в области D1 широкой линии с коротковолновым смещением, которая связывается авторами с переходами на дислокационно-примесных комплексах.

Отличие спектров ДЛ в кремнии с высоким и низким содержанием кислорода впоследствии наблюдалось и в ряде других работ, например, в [60, 61, 68]. В частности, в последней работе авторы исследовали изменение ДЛ в зависимости от условий генерации дислокаций, а также от процессов сегрегации кислорода. В пластически деформированных образцах наблюдалась более сложная структура полосы D1, состоящей как минимум из двух наиболее ярко выраженных линий с максимумами в положении 807 мэВ (собственно D1) и 826 мэВ, обозначенную как линия D5 и возникающую, по мнению авторов, при декорировании дислокаций кислородом.

В то время как в Cz-Si с дислокациями сильнее выражено коротковолновое крыло линии D1, значительная интенсивность спектра в сильнодеформированном Fz-Si приходится на длинноволновое крыло D1. В работах [79, 80] было показано, что в результате отжига при температуре 450⁰С образца Fz-Si, предварительно продеформированного при температуре 900⁰С, интенсивности длинноволнового крыла линии D1 с максимумом около 780 мэВ и полосы 850 мэВ увеличиваются. Поскольку отжиг при 450⁰С стимулирует образование кислородных комплексов, обладающих донорным действием [81], - так называемых термодоноров (ТД), обсуждаемые линии ДФЛ связывались с рекомбинацией на центрах, включающих ТД и акцепторные дислокационные состояния. Результаты изучения температурного гашения линий D1 и 780 мэВ, а также пассивация атомарным водородом, подтвердили это предположение.

Позднее авторы работы [82] исследовали влияние кислорода на форму спектра ДЛ в SiGe/Si структурах. Проведение имплантации Fe, Er, O показало, что полосы 0.78 эВ и 0.85 эВ возникают только при имплантации кислорода. В работе был сделан вывод, что данные полосы люминесценции связаны с наличием кислородных комплексов, что согласуется с результатами вышеприведенных работ [79, 80].

Самые последние результаты по изучению влияния кислорода на формирование дислокационной люминесценции представлены в [10, 83]. В этих работах показано, что стандартное спектральное положение этой линии 807 мэВ не является каноническим и зависит от морфологии дислокационной структуры и примесного окружения индивидуальных дислокаций. Проанализированы данные по спектральному распределению интенсивности люминесценции в области линии D1 в зависимости от концентрации межузельного кислорода в образцах, параметров пластической деформации и термической обработки. На основании этих данных сделан вывод об определяющем влиянии кислорода на спектральное положение и интенсивность люминесценции в области линии D1. В работе показано, что для описания вероятной структуры центров рекомбинации можно использовать предложенную ранее модель [80] донорно-акцепторных пар, где в качестве донора выступают кислородные комплексы, а в качестве акцептора – структурные дефекты в ядре дислокации.

Определенное число работ в литературе связано с исследованием влияния различной концентрации металлов на спектр ДЛ. Авторы работы [9] показали, что легирование исходных образцов золотом до концентрации 10^{15} см^{-3} не меняет спектра ДФЛ. В то же время в образцах, содержащих $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ атомов меди, наблюдается сильное гашение всего спектра ДЛ [84]. Весьма интересны результаты по исследованию образцов с низким содержанием примеси переходных металлов ($< 10^{11} \text{ см}^{-3}$). Продеформированные в очень чистых условиях, такие образцы не демонстрируют ни EBIC контраста дислокаций, ни ДФЛ [25, 69, 70].

Легкое легирование таких образцов Cu, Fe, Ni, Ag или Au путем натирания поверхности соответствующим материалом и последующего отжига при 900°C от 30 до 60 минут приводило к восстановлению спектров ДФЛ и появлению сильного EBIC контраста дислокаций. 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 D1 и D2 от концентрации металлов носит немонотонный характер, например при легировании медью [70] интенсивность достигает максимума при весьма небольшой концентрации Cu (соответствующей поверхностной концентрации до отжига $\approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), а затем убывает до нуля. При этом методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что преципитаты меди возникают на дислокациях только при высоких концентрациях меди, когда наблюдается гашение ДЛ. 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. Сложность заключается еще и в противоречивости литературных сведений, например, авторы работы [49] сообщали о наличии интенсивной ДЛ в высокочистом кремнии. Добавление даже небольшой концентрации Cu или Fe приводило к сильному гашению люминесценции. Никакого увеличения ДЛ при легком легировании дислокационных образцов атомами переходных металлов не было обнаружено и в работе [63].

Что касается пассивации центров, введенных при пластической деформации, можно обратиться к экспериментам по влиянию водорода. Пассивация водородом часто используется для улучшения объемных свойств материала [85]. В нескольких публикациях, посвященных водороду,

сообщаются противоречивые данные о его влиянии на ДФЛ. В частности, после имплантации водорода и последующего отжига при 350°C [34] было обнаружено существенное уменьшение линий D1 и D2 относительно коротковолновой части ДЛ. В работе [86] наоборот, наблюдалось увеличение интенсивности линии D2 после пассивации в водородной плазме при 300°C, в то время как линия D1 оставалась без изменения. Авторы работ [84, 87] также наблюдали рост линии D2 после выдержки образца при 300°C - 500°C в водородной плазме, при этом линия D1 сильно гасла. Авторы работы [27] отмечают, что все пики дислокационной люминесценции уменьшили свою интенсивность после пассивации водородом. Пассивация же при 300°C приводила к полному гашению линии D1. После последующего отжига при 600°C в целях удаления водорода, наблюдалось увеличение дислокационной люминесценции.

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 имеют минимальные расхождения.

§1.4 Модели излучательной рекомбинации на дислокациях.

Как упоминалось выше, реакция линий ДФЛ в Si на внешние воздействия показывает их попарную корреляцию: D1/D2 и D3/D4. В настоящее время большинство исследователей сходятся на том, что линия D4 возникает при рекомбинации на прямолинейных сегментах расщепленных 60° дислокаций, при этом линия D3 является фоновым повторением линии D4 с испусканием поперечного оптического фонона (ТО) с энергией 58 мэВ. В работе [51] была предложена модель рекомбинации избыточных электронов и дырок, захваченных на частичные дислокации расщепленных 60° дислокаций. Другая концепция была развита в работах [50, 88], 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 деформационного потенциала с величиной вектора Бюргера.

В работе [89] авторы изучали температурную зависимость интенсивности линий ДЛ в образцах FZ-Si p-типа, пластически деформированных при 900°C до 2% и получили значения энергии активации 7 мэВ для D1 и около 4 мэВ для линий D2, D3 и D4. На основе полученных данных в работе была предложена схема энергетических уровней центров излучательной рекомбинации, соответствующая электронным переходам между мелким уровнем с глубиной от 4 до 12 мэВ выше потолка валентной зоны и глубоким уровнем в диапазоне 160 – 350 мэВ ниже дна зоны проводимости. По мнению авторов, мелкие уровни, служащие ловушками для дырок, отщеплены от валентной зоны деформационным потенциалом дислокации, а глубокие уровни (ловушки для электронов), соответствуют ядру дислокации.

Модель рекомбинации с одним глубоким уровнем развита также в вышеупомянутых работах [79, 80], где авторы приводят модель донорно-

акцепторной рекомбинации с энергетическим положением глубокого дислокационного акцептора ~ 360 мэВ от потолка валентной зоны.

В работе [46] было найдено, что интенсивность всех линий ДЛ в образцах, сильно деформированных при температуре 750 - 850°C, падает с повышением температуры с энергией активации порядка 10 мэВ, что весьма близко к данным работы [89]. В то же время величина энергии активации для гашения линии D1, полученная в [73], составляет 170 мэВ, что уже сильно отличается от данных последних двух работ.

Объяснение такого сильного расхождения в энергии активации оказалось возможным в модели, предложенной авторами этой работы. Основные постулаты модели, схема которой показана на рис.1.4.1, заключаются в трех утверждениях:

- центры, ответственные за линии люминесценции D1-D4 принадлежат дислокационной линии;
- существует распределение центров D1 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 D1-центрами возможно не только через v -зону, а также при термическом возбуждении в дислокационные энергетические состояния выше некоего уровня E_m , который можно назвать краем уровня протекания. В этом случае дырки могут двигаться вдоль дислокации в 1D энергетической зоне. Подобная ситуация может иметь место и для электронов.

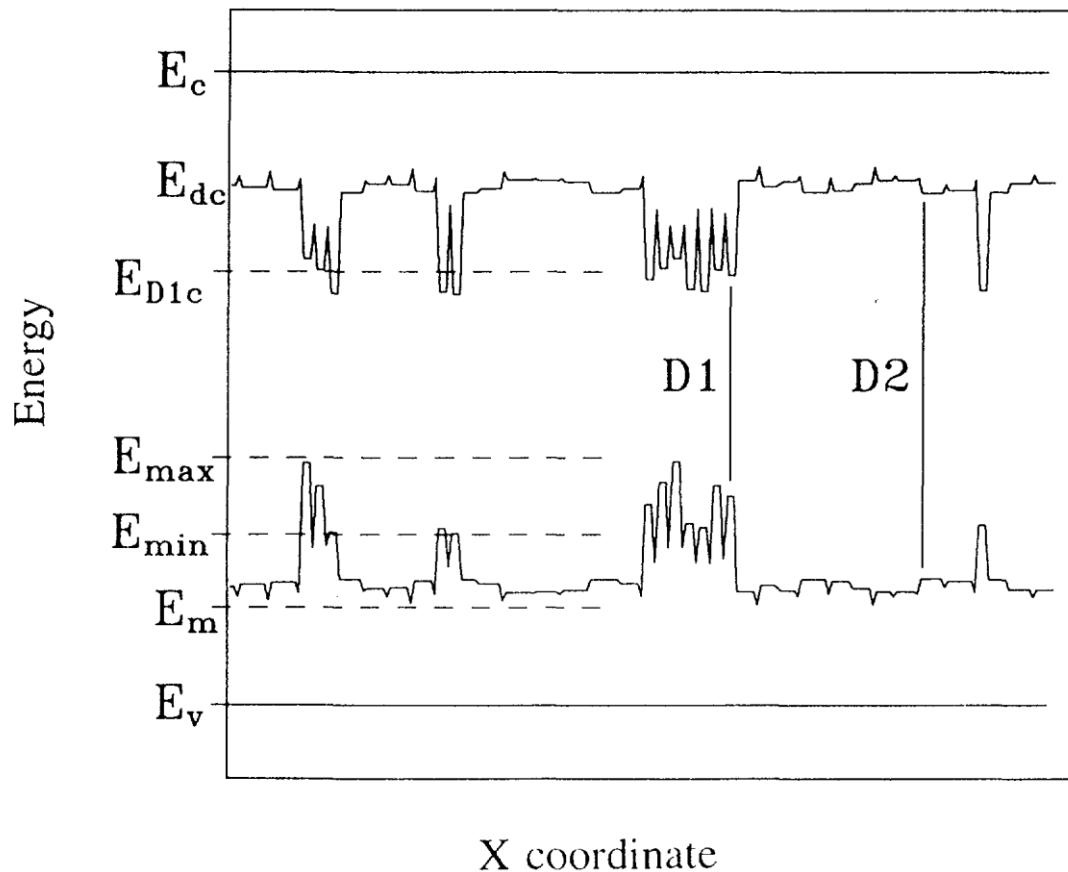


Рис.1.4.1. Схема рекомбинации на дислокации [73]

Ключевым моментом в данной модели является возможность захваченного на дислокацию носителя двигаться вдоль дислокационной линии, если его энергия находится в пределах уровня протекания. Это означает, что время жизни дырки, возбужденной с глубокого уровня центра D1, определяется вероятностью захвата на безызлучательный центр, находящийся на дислокации. При этом сама вероятность захвата зависит от соотношения концентраций глубоких D1- центров и центров безызлучательной рекомбинации. Различные условия деформации образцов в работах [46, 73, 89] предполагает и различное соотношение плотностей данных центров, что позволяет удовлетворительно объяснить большой разброс для энергии гашения линии D1. Позднее аналогичная модель была развита на

количественном уровне для вычисления скорости рекомбинации неосновных носителей на дислокациях, декорированных примесями [21].

Следует отметить, что роль диффузии вдоль дислокационной линии проявляется также и в измерении времени спада ДФЛ. В [90] было обнаружено, что время спада линии D1в несколько раз превышает соответствующее время для D4. Этот результат естественно объясняется существованием дополнительного процесса диффузии для рекомбинации на центре D1.

Как видно из приведенных выше работ, в литературе нет единого мнения о схемах расположения энергетических уровней, переходы между которыми дают линию D1: в работе [73] обсуждалась модель двух глубоких состояний, связанных с D1, в то время как ряд экспериментальных данных [46, 79, 89, 90] свидетельствует в пользу преобладающей роли одного глубокого состояния.

В относительно недавней работе [75] из спектра оптического поглощения была оценена концентрация центров D1/D2, которая составила величину порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для образца с плотностью дислокаций $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. На основе этой оценки, а также используя данные DLTS, полученные как экспериментально, так и с помощью компьютерной симуляции, авторы проанализировали возможные энергетические схемы центра D1, изображенные на рис. 4.1.2.

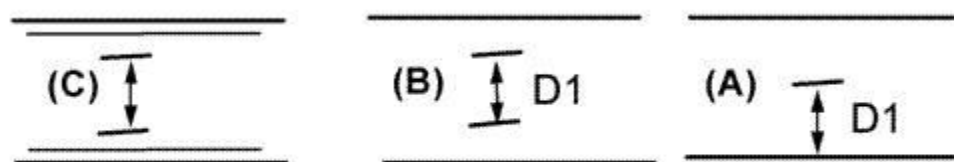


Рис. 4.1.2 Возможные энергетические схемы центра D1 [75].

Рассматривая модель А, где линии D1ДЛ соответствует переход между мелким и глубоким состояниями (~350 мэВ), а также модель В с симметричным расположением уровней глубиной ~180 мэВ каждый, авторы получили противоречие таких представлений с экспериментальными результатами. На основе этих моделей невозможно было объяснить, почему центров D1 не видно в реальных DLTS спектрах ни в n- ни в p-Si.

В то же время модель С, впервые предложенная в работе [73] и которая обсуждалась нами выше, удовлетворительно согласовывалась как с данными DLTS, так и данными оптического поглощения [75]. Таким образом, авторы последней работы показали, что полученные ими новые результаты поддерживают модель С (рис. 4.1.2), которая принципиально отличается от остальных возможностью захвата носителей на одномерные дислокационные зоны и последующего их перемещения вдоль дислокации.

§1.5 Выводы и постановка задачи.

Представленный обзор литературных данных свидетельствует о большом интересе ученых по всему миру к проблеме изучения различных свойств дислокаций в кремнии и процессов взаимодействия дислокаций с примесями. Накоплен обширный экспериментальный материал по изучению данного вопроса. На сегодняшний день не у кого не вызывает сомнений тот факт, что процессы взаимодействия примесей и дислокаций играют важную роль в формировании их излучательных свойств. Однако, несмотря на некоторое количество работ в этой области, существует ряд фундаментальных вопросов, понимание которых крайне важно для дальнейшего продвижения исследований и применения их результатов на практике.

В первую очередь это касается электрически активных примесей в кремнии, которые, как было показано в обзоре, оказывают существенное влияние на интенсивность ДЛ только при концентрациях $> 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом гашение интенсивности ДЛ для случая примеси фосфора гораздо сильнее, чем для примеси бора. В то же время практически нет сведений о возможных механизмах такого влияния. Неизвестно, зависит ли степень гашения ДЛ только от типа примеси или имеет значение и химическая природа примесного атома. Отметим также, что все данные по ФЛ образцов, легированных бором или фосфором, приводятся для низких температур (как правило для $T=4.2\text{K}$), когда носители заряда выморожены на атомах примеси и кристалл является диэлектриком. Поэтому абсолютно отсутствуют данные о влиянии этих примесей на спектры ДЛ при более высоких температурах, когда начинается ионизация примесей.

В настоящее время считается надежно установленным факт сильного влияния кислорода на форму спектра ДЛ. В то же время обнаружено, что образование частиц SiO_2 в матрице кремния коррелирует с возникновением интенсивной длинноволновой части ДЛ. Дискуссии о природе этого свечения

продолжаются до настоящего времени. Это важно как с фундаментальной (понимание природы излучающих центров), так и с практической точки зрения, заключающейся в нахождении технологичного, совместимого со стандартной кремниевой технологией, пути генерации данных центров.

Другим не менее важным вопросом является влияние на ДЛ случайного загрязнения кремния быстродиффундирующими металлическими примесями, особенно медью. Несмотря на значительный прогресс в исследовании меди в кремнии, вопрос о ее влиянии на ДЛ изучен достаточно слабо. Однако из тех немногочисленных данных, приведенных в обзоре, следует, что влияние меди на ДЛ весьма неоднозначно. При этом необходимо помнить, что рекомбинационная активность меди решающим образом зависит от ее состояния в кристалле (растворенная медь, комплексы с атомами других элементов или преципитат). В свою очередь то или иное состояние определяется концентрацией меди, наличием других примесей, термической обработкой образца, плотности дислокаций и т.д. Как было показано выше, к перечисленным факторам весьма чувствителен и сам спектр ДЛ, поэтому изучение влияния такой быстродиффундирующей примеси, как медь, на ДЛ представляется весьма сложной задачей. На данный момент в литературе отсутствуют сведения о таких детальном исследованиях. Также ничего не сообщается и о механизмах влияния меди на центры ДЛ. Поэтому, с одной стороны, такие исследования необходимы для фундаментальных знаний о взаимодействии меди с такой сложной системой, как дислокация. С другой стороны, понимание механизмов и степени влияния этой примеси на ДЛ позволят выработать некоторые рекомендации для оптимизации процессов производства дислокационных структур в будущем, например, допустимые концентрации меди и соотношения с другими примесями в кристалле, режимы термообработок и т.п.

В связи с вышесказанным, были выделены следующие направления исследований в данной работе:

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

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

§2.1 Исходные характеристики образцов, использованных в работе.

Все представленные в работе исследования были выполнены на образцах, вырезанных из бездислокационных монокристаллических слитков кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si) или бестигельной зонной плавки (Fz-Si).

Для приготовления образцов, в которых исследовалась структура и излучательные свойства дислокаций при их генерации из кислородных преципитатов, мы использовали Cz-Si с содержанием межзельного кислорода $[O_i]$ 6×10^{17} , 8×10^{17} и 10^{18} см^{-3} .

Изучение влияния меди на дислокационную люминесценцию проводилось на образцах Fz-Si (концентрация растворенного кислорода в них не превышала 10^{16} см^{-3}) p-типа с концентрацией бора 3×10^{15} см^{-3} и n-типа с содержанием фосфора 3×10^{15} см^{-3} . Для исследования особенностей дислокационной люминесценции в кремнии с различным типом проводимости также использовался Fz-Si с содержанием:

- акцепторов (B): 2.85×10^{15} см^{-3} , 2×10^{16} см^{-3} , 6×10^{16} см^{-3} , 2×10^{17} см^{-3} ;

- доноров:

(P) : 6×10^{14} см^{-3} , 2.85×10^{15} см^{-3} , 1.2×10^{16} см^{-3} , 1.7×10^{16} см^{-3} ,
 3×10^{16} см^{-3} , 1.3×10^{17} см^{-3} , 7×10^{17} см^{-3} ;

(As): 3.4×10^{15} см^{-3} , 7.7×10^{15} см^{-3} , 1.2×10^{16} см^{-3} , 1.9×10^{16} см^{-3} ;

(Sb): 3×10^{15} см^{-3} , 8×10^{15} см^{-3} , 1×10^{16} см^{-3} , 2×10^{16} см^{-3} ;

(Bi): 2.5×10^{15} см^{-3} , 5.6×10^{15} см^{-3} , 1.1×10^{16} см^{-3} ;

Выбор образцов Fz-Si для выполнения этих исследований был обусловлен тем, что необходимо было избежать возможного влияния кислородных комплексов на полученные результаты.

Из монокристаллических слитков кремния вырезались образцы в форме параллелепипедов с размерами $4 \times 1.25 \times 15$ мм. Эти образцы затем шлифовались и полировались механически алмазным порошком различной дисперсности. Окончательная доводка проводилась алмазной пастой с размером зерна 1 мкм на фетровом круге для получения оптически гладкой поверхности. Затем образцы Si обезжиривались кипячением в спирте и полировались химически в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:7$ для удаления с поверхности слоя толщиной 20-50 мкм.

§2.2 Подготовка образцов с дислокациями: пластическая деформация, многоступенчатая термообработка.

Для введения дислокаций в монокристаллы кремния мы использовали пластическую деформацию образцов. Для этой цели приготавливались образцы в форме параллелепипедов с размерами $4 \times 1.25 \times 15$ мм, с большей гранью (111) и длинным ребром в направлении [110].

После химической полировки в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:7$ на большую грань алмазной иглой наносилось 3 царапины длиной 10 мм на расстоянии 1 мм друг от друга. Данные царапины служили концентраторами напряжений для генерации дислокаций в процессе последующей пластической деформации. Образцы деформировались методом 3-х точечного изгиба при температуре 950°C в керамической печи в атмосфере аргона. Конец образца без царапин длиной не менее 4 мм находился за опорой и не подвергался деформации, но проходил идентичную термообработку. После окончания процесса деформации с образца снималась нагрузка, и он охлаждался вместе с печью со скоростью $\sim 2^\circ \text{C}/\text{сек}$. Плотность дислокаций определялась по

ямкам травления на грани (111) с помощью оптического микроскопа Neophot-2 и составляла в большинстве случаев $\sim 2-5 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ в центральной части образца. Для избирательного химического травления применялся травитель Сиртла: $1\text{CrO}_3:2\text{H}_2\text{O}:3\text{HF}$.

Для приготовления образцов, в которых дислокации образовывались вокруг растущих кислородных преципитатов, использовалась следующая последовательность действий: чтобы привести образцы в одинаковое исходное состояние, все они прошли выдержку при температуре 1000°C в течение 15 минут. Последующий рост преципитатов SiO_2 производился посредством многоступенчатого отжига образцов, включающего в себя три стадии: зарождение дефектов, для чего использовался отжиг при температуре 650°C (от 6 до 32 часов), стадию стабилизации при 800°C (4 часа) и собственно рост преципитатов при температуре 1000°C (от 0.5 до 16 часов). Все термообработки образцов производились в кварцевой печи в атмосфере аргона. Полученные образцы подвергались химическому травлению и изучались методом оптической и просвечивающей электронной микроскопии для определения плотности, типов и структуры образовавшихся дефектов.

§2.3 Легирование образцов примесью меди. Проведение хлорного геттерирования.

Для легирования примесью меди мы использовали пластически деформированные образцы с малым содержанием кислорода (Fz-Si) p-типа с концентрацией бора $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и n-типа с содержанием фосфора $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Медь наносилась на поверхность образца путем натирания грани с царапинами о медную пластину. Затем образцы выдерживались при заданных температуре и времени в кварцевой ампуле в атмосфере аргона (см. таблицу 2.3.1).

Таблица 2.3.1.

№ образца	Температура выдержки, [°C]	Время выдержки, [мин]	Предел растворимости Cu (ожидаемая концентрация), [см ⁻³]
1	500	36	6×10^{13}
2	600	16	6×10^{14}
3	700	9.5	6×10^{15}
4	800	6	5×10^{16}

Время выдержки образцов при конкретной температуре рассчитывалось из условия получения их однородного легирования медью с учетом растворимости и температурной зависимости коэффициента диффузии меди в кремнии. Процедура легирования заканчивалась выбросом образца из ампулы в деионизованную воду. Для удаления остатков меди образцы сначала полоскались в HCl, а затем химически полировались в вышеуказанной смеси кислот для снятия поверхностного слоя толщиной ~ 3 мкм.

Подготовленные таким образом образцы выдерживались при 900⁰C в течение 5 минут и закаливались от этой температуры в деионизованную воду. Данная процедура позволяла получить набор идентичных образцов, отличающихся друг от друга только концентрацией меди.

Чтобы оценить уровень случайного загрязнения образцов в процессе деформации и последующих термообработок, был проведен элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Данный анализ дает возможность количественного определения до 70 элементов в одной пробе.

Для этой цели был использован образец №3 из таблицы (с расчетным содержанием меди $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) прошедший процедуры деформации (950°C , 1 час), легирования медью (700°C , 9.5 мин.) и отжига при 900°C (5 мин.). Так как данный метод является разрушающим, анализ был произведен после завершения всех экспериментов. Полученные результаты сравнивались с данными анализа исходного недеформированного образца, подвергнутого только легированию медью до расчетной концентрации $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

В результате масс-спектрального и атомно-эмиссионного определения элементов в обоих образцах была обнаружена только примесь меди, причем истинная ее концентрация практически совпадает с расчетной: $5.3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в недеформированном образце и $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в деформированном. Этот результат, во-первых, указывает на относительно низкую степень неконтролируемого загрязнения образцов другими примесями. Во-вторых, подтверждается, что при используемом нами методе легирования присутствие дислокаций в образце не влияет на предел растворимости и, соответственно, на расчетную концентрацию меди.

Для проведения процедуры хлорного геттерирования образцов была использована следующая схема: образцы помещались в кварцевую трубку, которая нагревалась в керамической печи до 1000°C . Трубка с образцом продувалась потоком аргона, обогащенного парами хлора (для этого использовался продув Ar через CCl_4 или H_2SO_4). Время геттерирования составляло 1 час.

§2.4 Измерение фотолюминесценции.

Схема системы регистрации спектров фотолюминесценции представлена на рис. 2.4.1.

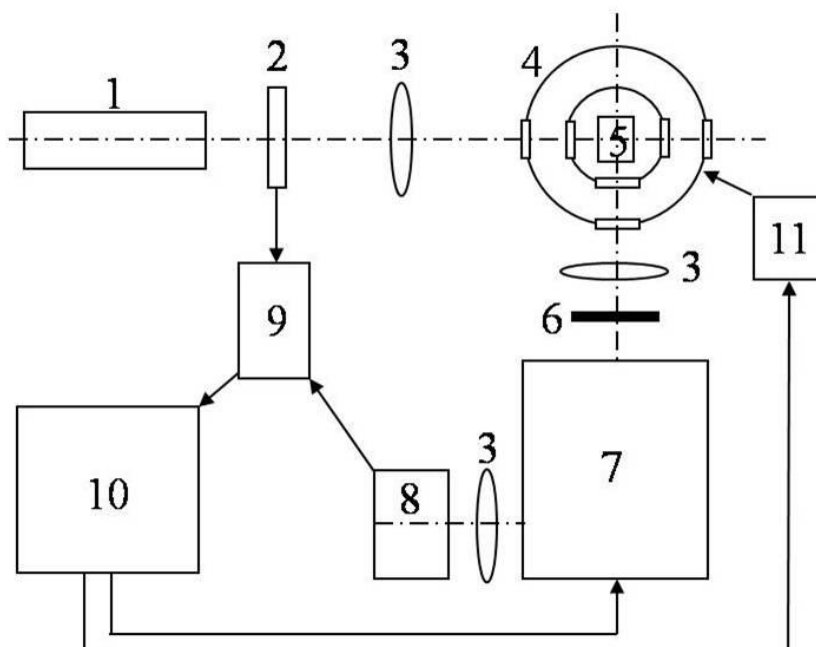


Рисунок 2.4.1. Схема установки для измерения спектров ФЛ:

- 1 – Лазер для возбуждения ФЛ,
- 2 – механический модулятор возбуждающего излучения,
- 3 - оптическая система,
- 4 - гелиевый криостат с регулируемой температурой,
- 5 - образец,
- 6 - полосовой фильтр,
- 7 - монохроматор МДР-2,
- 8 - Ge охлаждаемый приемник,
- 9 - фазочувствительный нановольтметр Unipan-232,
- 10 - компьютерная управляющая система с многофункциональным измерительным модулем E14-140.
- 11 – блок управления температурой в криостате

В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовался Ga-As лазер с длиной волны 920 нм. Непрерывное лазерное излучение проходит через специальный вращающийся диск с прорезями, вследствие чего на образец падает возбуждающее излучение с частотой 21 Гц. Образец помещался в гелиевый оптический криостат с возможностью варьирования температуры от 2К до 300К. Фотолюминесцентное излучение образца проходит через полосовой фильтр ИКС7, отсекающего рассеянное лазерное излучение и поступает на входную щель решеточного монохроматора МДР-2. Выделенное монохроматором излучение регистрировалось приемником, представляющим собой охлаждаемое до температуры жидкого азота (77К) германиевое фотосопротивление. Фотоприемник преобразует падающий поток фотонов в электрический сигнал, который поступает на вход фазочувствительного нановольтметра Unipan-232. Затем аналоговый сигнал поступал на многофункциональный измерительный модуль E14-140 и далее, преобразованный в цифровой сигнал, на компьютер, где с помощью специально созданной программы происходила запись спектра.

Следует отметить, что модифицированная для выполнения данной работы измерительная установка и компьютерная управляющая система позволяли проводить съемку спектров в автоматическом режиме.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИСЛОКАЦИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РОСТЕ КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ.

Монокристаллы кремния для микроэлектроники и приборостроения в основном получают методами Чохральского (Cz Si) и бестигельной зонной плавки (Fz Si). Первый метод обеспечивает высокую степень кристаллического совершенства и отличается достаточно простым оборудованием и технологией. Второй, при довольно сложном аппаратном оформлении, позволяет получать суперчистые монокристаллы с содержанием примеси менее 10^{12} см⁻³. Несмотря на очевидные преимущества монокристаллов Fz Si, большую часть кремния для интегральных схем производят более простым и дешевым методом Чохральского, хотя при этом полученные монокристаллы содержат большое количество примесей. Одной из основных примесей в Cz Si является кислород, концентрация которого в кристалле может достигать 2×10^{18} см⁻³.

В свою очередь, успешное применение дислокационной люминесценции для создания светоизлучающих структур на кремнии [75] ставит задачу нахождения технологичного способа введения дислокаций. Действительно, введение дислокаций с помощью пластической деформации оправдано в исследовательской работе, но не может быть использовано в промышленности. Одним из альтернативных способов генерации дислокаций является их введение при росте кислородных преципитатов в объеме кристалла. В некотором смысле, этот способ может обладать рядом преимуществ, важнейшим из которых является его технологичность. К настоящему времени рост кислородных преципитатов в Cz Si является хорошо отработанным процессом и широко используется в микроэлектронной промышленности для проведения процедуры внутреннего геттерирования. Последнее является еще одним важным преимуществом данного способа, так как можно ожидать, что при генерации дислокаций из

преципитатов их загрязнение металлическими примесями может оказаться меньше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией. Именно благодаря процедуре геттерирования достигнут рекордный на данный момент внешний квантовый выход дислокационной электролюминесценции ($\sim 0.1\%$) в работе [75]. Заметим также, что в указанной работе использовался кремний, полученный методом бестигельной зонной плавки (Fz Si), т.е. с малым содержанием кислорода и других примесей. В связи с этим, применение Cz Si, в котором для генерации дислокаций используется преципитация уже содержащейся в кристалле фоновой примеси, выглядит весьма привлекательно как с технологической, так и с коммерческой точки зрения.

Очевидно, что концентрация преципитатов, морфология дислокационной структуры вокруг преципитатов и излучательные свойства дислокаций определяются как исходным содержанием кислорода, так и параметрами термической обработки. В связи с этим мы можем ожидать, что концентрация и состояние дислокационных центров свечения, образованных около преципитатов, будут сильно зависеть от параметров термической обработки на стадиях зарождения и роста преципитатов и от исходной концентрации кислорода. В свою очередь, рост преципитатов определяется величиной коэффициента диффузии как индивидуальных атомов кислорода, так и более сложных кислородных комплексов. Применение нормального коэффициента диффузии для оценки скорости роста преципитатов не всегда оправдано. В частности, в области температур 500°C - 700°C может реализоваться процесс ускоренной диффузии кислорода [91], механизм которого пока не установлен. Поэтому процесс образования дефектов, состоящих из кислородных преципитатов и дислокационной сетки вокруг них, требует специального изучения.

В связи с вышесказанным, настоящая глава посвящена исследованию влияния параметров термической обработки и концентрации кислорода как

на развитие дислокационной структуры, возникающей в процессе роста преципитатов, так и на излучательные свойства образовавшихся дислокаций.

§ 3.1. Типы и люминесценция дефектов, образующихся в результате многоступенчатого отжига кремния, выращенного по методу Чохральского.

В данном параграфе исследовались образцы Cz Si с содержанием межузельного кислорода $[O_i] 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Чтобы привести образцы в одинаковое исходное состояние, все они прошли выдержку при температуре 1000°C в течение 15 минут. Последующий рост преципитатов SiO_2 производился посредством многоступенчатого отжига образца, включающего в себя три стадии: зарождение дефектов, для чего использовался отжиг при температуре 650°C , стадию стабилизации при 800°C и собственно рост преципитатов при температуре 1000°C . Длительность отжигов на стадиях зарождения преципитатов и их роста варьировалась. Весь набор исследуемых образцов с деталями их термообработки представлен в таблице 3.1.1. В данной таблице для каждого образца также приведены концентрации и типы дефектов, обнаруженных методами оптической микроскопии (ОМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Таблица 3.1.1. Образцы, используемые в экспериментах: указаны детали термообработки, концентрации и типы дефектов, обнаруженных методами ОМ и ПЭМ. Расшифровка обозначений типов дефектов приведена в подписи к рис. 3.1.4.

Время роста \Rightarrow						
Время зарождения	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	16 ч
6 ч	ОМ: $2.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $6.2 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $2.5 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $4.2 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 3.9 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LGPDC- 150-200нм
8 ч	ОМ: $7.9 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $3.3 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $1.3 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $5.6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $7.4 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 7.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 50нм	ОМ: $9.5 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 7.6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LGPDC- 180-200нм
16 ч	ОМ: $1.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $4.9 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $6.6 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $1.6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 2.3 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 100нм $6.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ GPDC- 100нм $6.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ SF- 1.2мкм $5.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $9.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 7.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 180нм $9.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ LPDC- 180нм $1.3 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ GPDC- 180нм $4.5 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ SF- 2.5мкм $4.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $8.6 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 9.3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 250-500нм $1.0 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ LPDC- 200нм $1.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ GPDC- 200нм $6.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ SF- 3мкм $3.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$
32 ч	ОМ: $1.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: -	ОМ: $1.8 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Sph. Prec.- 30нм $2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $2.4 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 6.7 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 120нм $5.8 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LPDC- 100нм $5.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$ GPDC- 100нм $4.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $3.0 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 1.4 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 180нм $2.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LPDC- 150нм $1.1 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ SF- 2мкм $1.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $5.4 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 8.3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 220нм $6.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LPDC- 180нм $6.8 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ GPDC- 180нм $5.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ SF- 2.5мкм $4.0 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ОМ: $2.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ПЭМ: $\sum 2.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 300нм $8.3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ SF- 3мкм $5.7 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ DL- 150нм $9.0 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ (лок.макс. $1.0 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$)

Исследования образцов, прошедших только стадии зарождения и стабилизации, не демонстрируют какой-либо дефектной люминесценции. Как видно из приведенной таблицы 3.1.1, исследования методом ПЭМ также не выявили наличие дефектов на этих стадиях термообработки. В то же время, химическое травление образцов показало плотность дефектов на уровне $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-3}$. Возникновение люминесценции, а также детектирование дефектов методом ПЭМ начинается после первых высокотемпературных отжигов при 1000°C , когда их концентрация становится выше 10^8 см^{-3} . Тем не менее, продолжительность отжига на стадии зарождения оказывает сильное влияние на интенсивность люминесценции, появляющейся после высокотемпературного отжига. Типичная модификация дефектной люминесценции в зависимости от продолжительности отжига на стадии зарождения при 650°C для двух периодов финального отжига при 1000°C показана на рис. 3.1.2 а, б. Из данных рисунков отчетливо видно, что приведенные спектры люминесценции значительно отличаются от обычных спектров деформированных образцов, где люминесценция, главным образом, сконцентрирована в полосах D1 и D2. В первом случае (рис. 3.1.2а) спектры люминесценции представляют собой широкую бесструктурную полосу в интервале энергий $0.75 - 0.95 \text{ эВ}$. Как видно из сравнения спектров на данном рисунке, увеличение продолжительности отжигов на стадии зарождения приводит, главным образом, к росту интенсивности люминесценции. Кроме того, происходит постепенное разделение широкой полосы люминесценции на две компоненты.

Спектральное распределение интенсивности плавно меняется с увеличением общего времени отжигов, постепенно смещая максимумы полос к стандартному положению D1 и D2 (рис. 3.1.2б). При этом следует заметить, что влияние высокотемпературного отжига (1000°C) на спектральное распределение интенсивности выражено гораздо сильнее, чем влияние стадии зарождения.

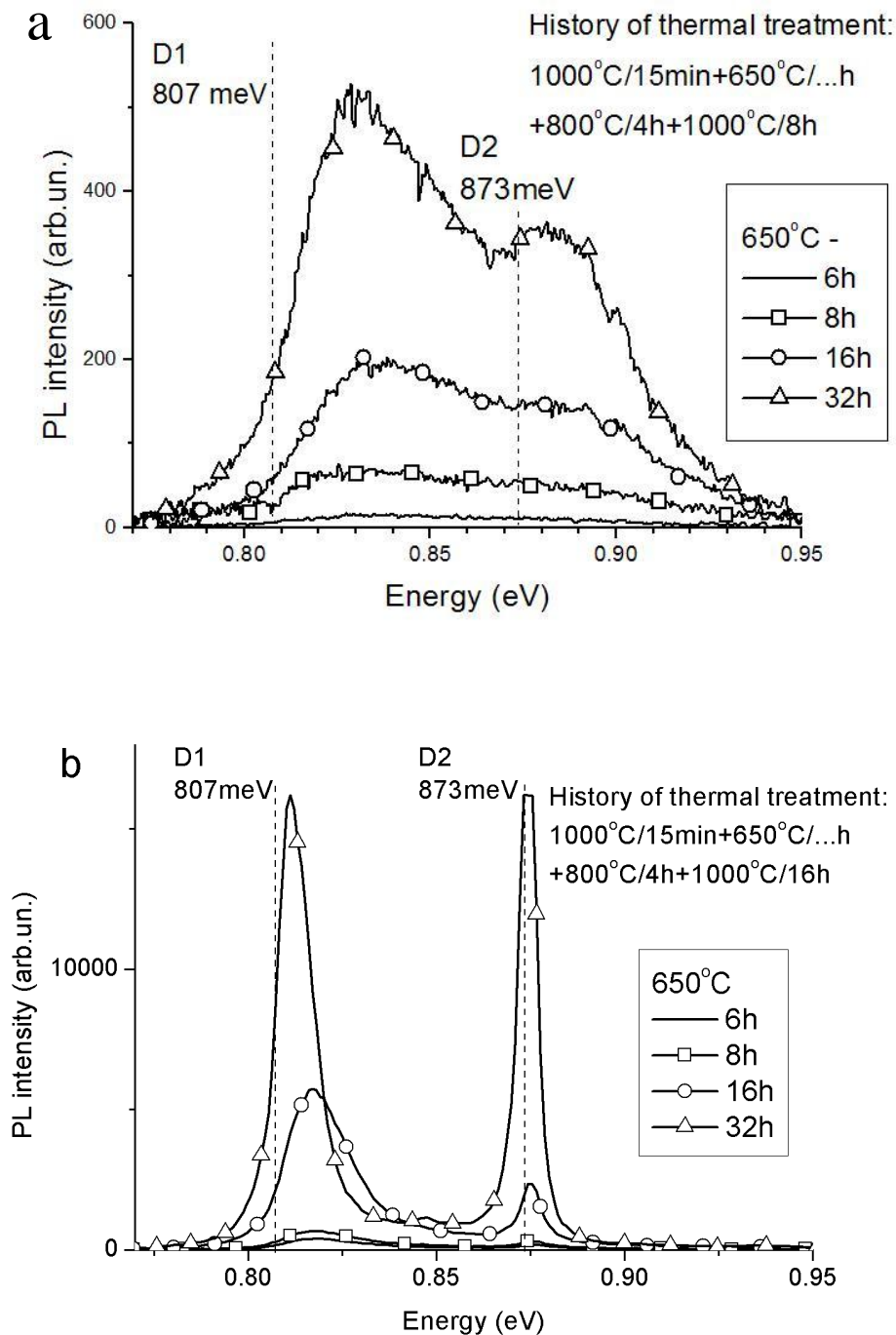


Рисунок 3.1.2 Спектры ДЛ для образцов с разным временем зарождения дефектов при 650°C (указано на рис.). После указанного времени зарождения все образцы подвергались стабилизационному отжигу при 800°C – 4ч и ростовому отжигу при 1000°C – 8ч (а) и 16ч (б). Пунктиром указано стандартное положение линий D1 и D2.

На рис.3.1.3 показана зависимость спектров ДЛ от продолжительности отжига при 1000°C. Предварительно все образцы подвергались отжигу 650°C - 32ч для зарождения дефектов и стабилизационному отжигу при 800°C – 4ч. Отжиг при 1000°C приводит к существенному изменению спектрального распределения интенсивности люминесценции и появлению интенсивной ДЛ, состоящей, в основном, из линий D1и D2. Существенно, что при этом практически отсутствуют линии ДЛ D4 и D3, которые связаны с

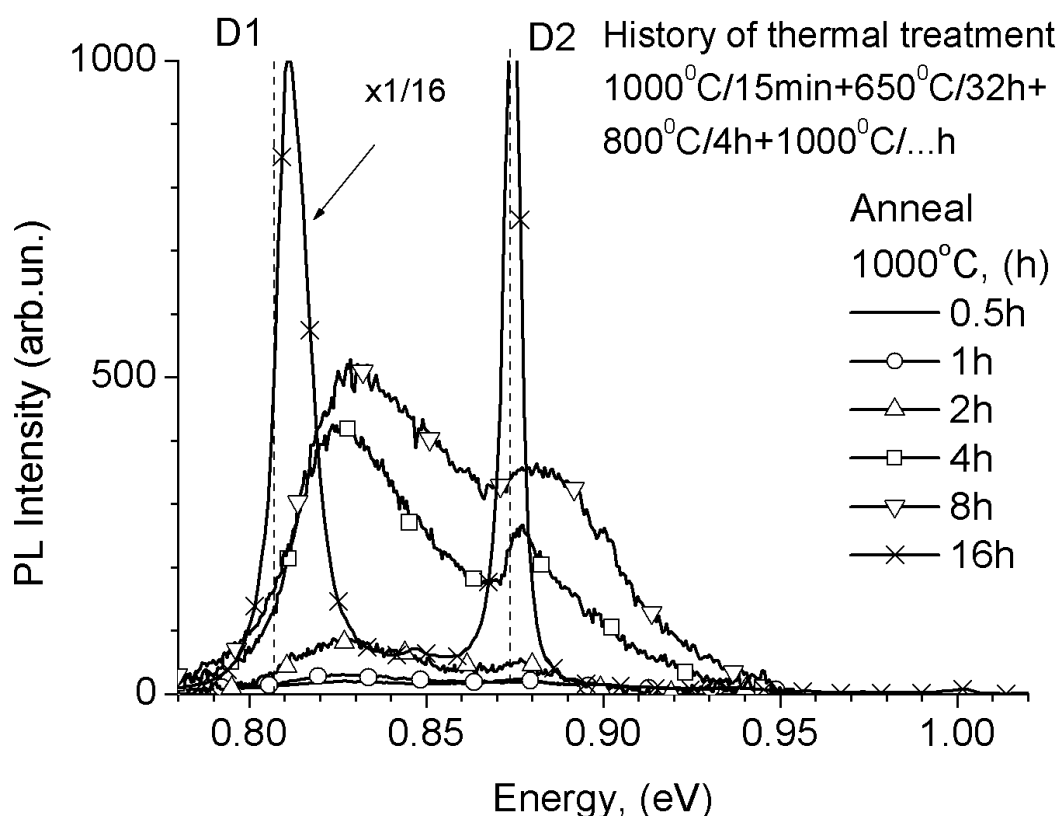


Рис.3.1.3. Спектры ДЛ для образцов с разным временем роста дефектов при 1000°C. Пунктиром указаны стандартные положения линий D1 и D2. Для удобства сравнения в одной шкале интенсивность спектра, соответствующего максимальному времени отжига, уменьшена в 16 раз.

протяженными участками расщепленных 60° дислокаций [65].

Видно, что как спектральное распределение интенсивности, так и интегральная интенсивность ДЛ меняется нелинейным образом от времени

отжига при 1000°C. При этом спектральное распределение интенсивности постепенно приближается к распределению, получаемому после пластической деформации образцов при высокой температуре.

Исследование дефектной структуры этих образцов методом ПЭМ показало, что концентрация и морфология дефектов меняется на каждой стадии отжига. Наблюдаемые дефекты можно условно разделить на три основные группы: 1 - сферические и пластинчатые преципитаты без дислокаций, 2 - конгломераты преципитатов с дислокационными петлями и отдельные дислокационные петли, 3 - дефекты упаковки внедрения [92].

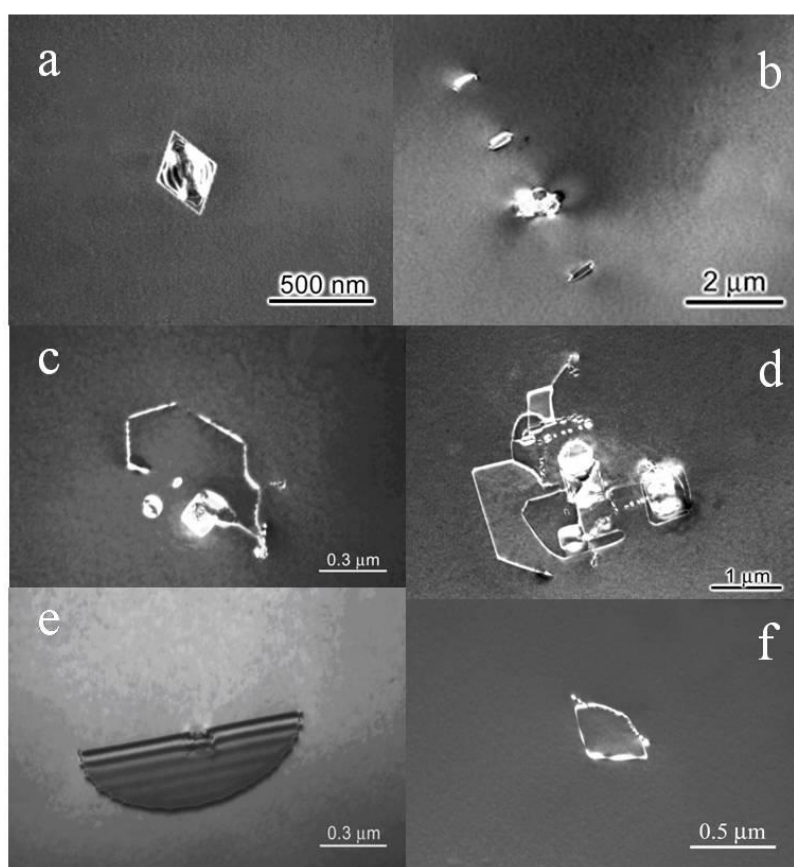


Рис. 3.1.4. Типы дефектов, образующихся в Cz Si при термообработках: (a) – пластинчатые преципитаты (PP), (b) – линейный преципитатно – дислокационный конгломерат (LPDC), (c) - глобулярный преципитатно – дислокационный конгломерат (GPDC), (d) – линейно-глобулярный преципитатно – дислокационный конгломерат (LGPDC), (e) - дефект упаковки (SF), (f) – полная дислокационная петля (DL).

Концентрация этих дефектов зависит от температуры и продолжительности термообработок и меняется не монотонно. Основными дефектами на стадии зарождения являются мелкие сферические преципитаты аморфного диоксида кремния. При дальнейшем увеличении времени отжига сферические частицы трансформируются в пластинчатые преципитаты (рис. 3.1.4а), размеры и плотность которых в объёме образцов с ростом длительности отжига существенно возрастают (см. табл. 3.1.1.). Как было отмечено выше, на данной стадии не было зарегистрировано никакой дефектной люминесценции.

Дальнейшие термообработки приводят к росту этих преципитатов с последующей генерацией около них дислокационных петель, что, в конечном итоге, приводит к образованию различных преципитатно - дислокационных конгломератов (PDC). Здесь можно выделить два основных типа таких PDC: «линейные» (рис. 3.1.4b) и «глобулярные» (рис. 3.1.4с). Обычно сначала возникают «линейные» конгломераты – скопления дефектов, образованные оксидными пластинчатыми преципитатами и связанными с ними дислокационными петлями, распространяющимися от частиц путем призматического выдавливания. Термин «линейные» эти скопления получили благодаря тому, что их электронно-микроскопическое изображение имеет вид ортогональных линий, расходящихся от пластинчатых преципитатов. На самом деле «линейные» PDC представляют собой трехмерные скопления дефектов, состоящие из многочисленных призматических дислокационных петель, расположенных в плоскостях скольжения и вытянутых вдоль направлений наилегчайшего сдвига, а ортогональными являются проекции цепочек дислокационных петель на плоскость фольги при ее определенной ориентации относительно электронного пучка.

Наряду с «линейными», в образцах формируются «глобулярные» PDC, представляющие собой дефектные образования, состоящие из одного или нескольких пластинчатых преципитатов и окружающих их одной или

нескольких полных дислокационных петель. Последние расширяются путем переползания дислокаций за счет поглощения межузельных атомов кремния, инжектируемых в кристаллическую матрицу растущими преципитатами. В процессе переползания отдельные фрагменты дислокационных петель, первоначально располагающиеся в плоскости залегания преципитата, перемещаются в другие кристаллографические плоскости, формируя трехмерные дислокационные «глобулы». В некоторых случаях «глобулярные» PDC трансформируются в «линейно-глобулярные» PDC – на определенной стадии своего развития такие дефектные образования начинают генерировать дислокационные петли путем призматического выдавливания (рис. 3.1.4d).

Достаточно распространенными дефектами, формирующимися в кристаллической матрице на определенных стадиях распада пересыщенного твердого раствора кислорода, являются дефекты упаковки внедренного типа, представляющие собой дислокационную петлю Франка, образованную при конденсации межузельных атомов кремния, с оксидным преципитатом в центральной части дефекта (рис. 3.1.4e). После длительных нуклеационных и ростовых отжигов в кристаллах кремния появляются полные дислокационные петли, пространственно не связанные с оксидными преципитатами. Эти петли, предположительно, тоже возникли из преципитатов, но ушли от них на расстояние, превышающее толщину фольги.

Исследование зависимости роста интегральной интенсивности дефектной люминесценции от изменения общей плотности дефектов показало в большинстве случаев отсутствие корреляции (рис. 3.1.5). Тем не менее, в случае максимальной продолжительности ростового отжига (16ч при 1000°С) имеется качественное согласие между плотностью термических дефектов и интенсивностью люминесценции.

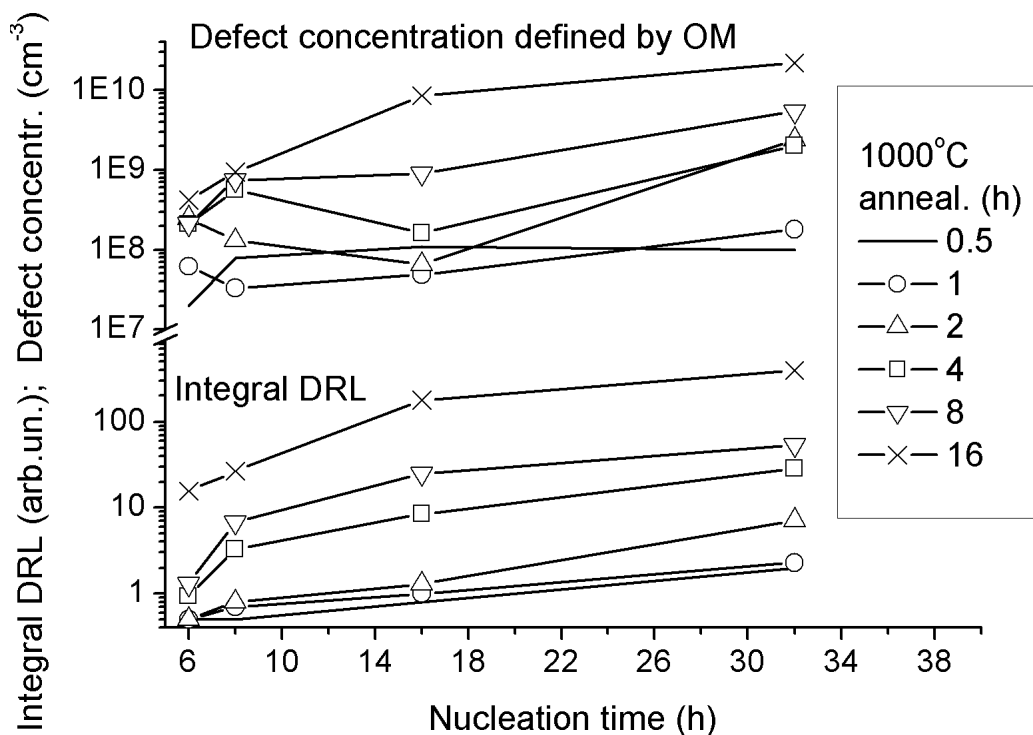


Рис. 3.1.5. Сравнение роста интегральной интенсивности дефектной люминесценции с изменением общей концентрации дефектов, определенной с помощью оптической микроскопии. По оси абсцисс отложена продолжительность стадии зарождения при 650°C. Кривые соответствуют различной продолжительности ростового отжига при 1000°C.

Рассмотрим теперь соотношение между плотностью конкретного типа дефектов и интенсивностью люминесценции. На рис.3.1.6 сопоставлены зависимости интегральной интенсивности экситонной и дефектной люминесценции для образцов, прошедших термообработку, указанную в подписи к рисунку, с концентрацией бездислокационных преципитатов различной формы и с суммарной концентрацией дефектов, содержащих дислокации. Спектры данных образцов были приведены ранее на рис. 3.1.2b.

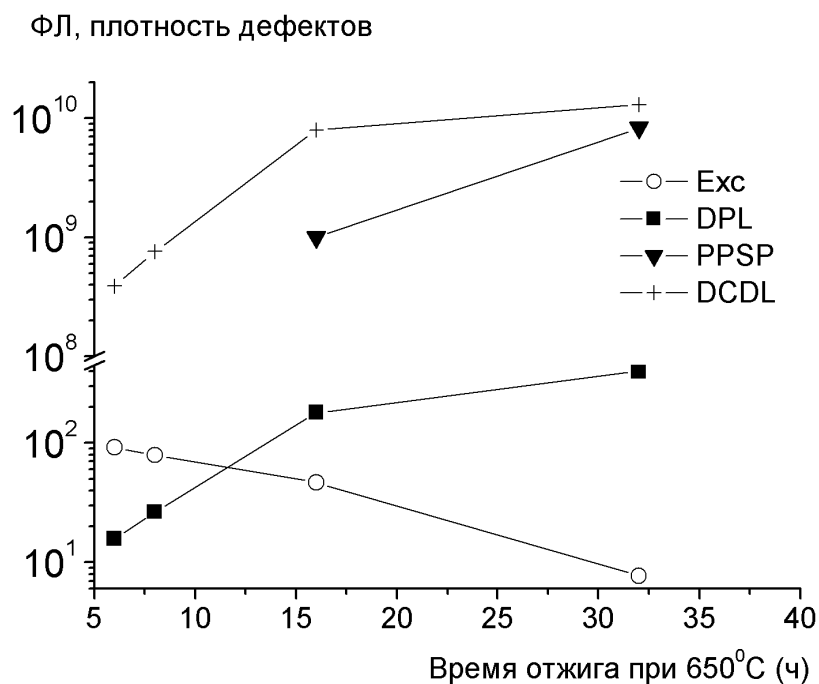


Рисунок 3.1.6. Сравнение интегральной интенсивности дефектной (DPL) и экситонной (Exc) люминесценции (относительные единицы) с изменением концентрации дефектов, см⁻³:

PPSP - суммарная концентрация плоских и сферических преципитатов без дислокаций,

DCDL – конгломераты преципитатов с дислокациями.

Образцы прошли следующую термообработку: 1000°C(15мин)+650°C(6 ... 32ч)+ 800°C(4ч)+ 1000°C(16ч)

Как видно из сравнения приведенных зависимостей, какая-либо корреляция между интенсивностью люминесценции и концентрацией преципитатов без дислокаций отсутствует. В то же время имеется весьма хорошая корреляция между общей плотностью преципитатно - дислокационных конгломератов и интенсивностью люминесценции. Удовлетворительная корреляция между суммарной концентрации дефектов, содержащих дислокации и интенсивностью люминесценции наблюдается

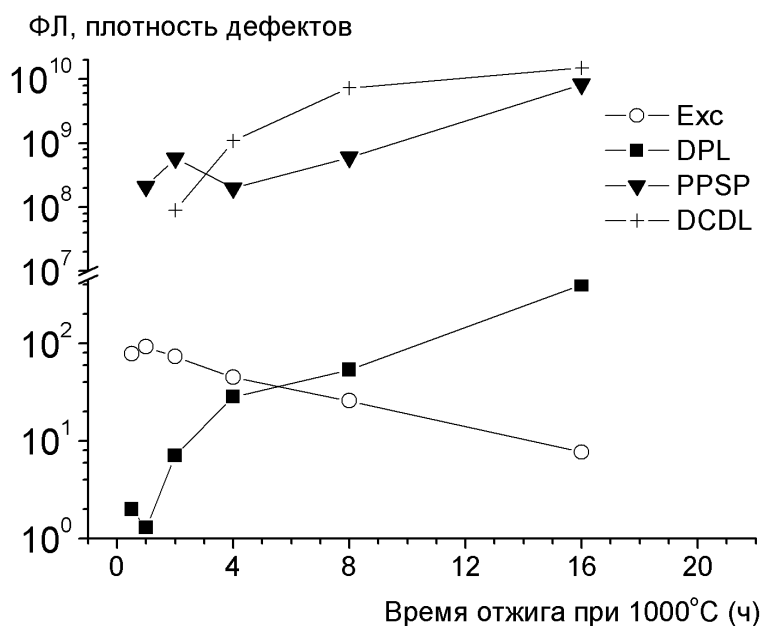


Рисунок 3.1.7. Сравнение зависимости интегральной интенсивности дефектной (DPL) и экситонной (Exc) люминесценции (относительные единицы) с концентрацией дефектов, см⁻³:

PPSP - суммарная концентрация плоских и сферических преципитатов,

DCDL – конгломераты преципитатов с дислокациями.

Образцы прошли следующую термообработку: 1000°C(15мин)+650°C(32ч)+800°C(4ч)+ 1000°C(0.5 ... 16ч)

также и в случае последовательности термической обработки, указанной на рис. 3.1.7.

На последних двух рисунках следует также отметить противоположный ход кривых, соответствующих интегральной интенсивности дефектной и экситонной люминесценции. Данный результат означает, что в наших образцах имеются только два основных конкурирующих канала рекомбинации носителей: примесь, на которой связывается экситон и собственно сам источник дефектной люминесценции.

Рассмотренные соотношения между плотностью термических дефектов и интенсивностью люминесценции позволяет однозначно утверждать, что источником излучения являются не сами кислородные кластеры, а

дислокации, процесс генерации которых начинается при достижении преципитатом неких критических размеров. Дополнительным подтверждением этому служит постепенная трансформация спектра дефектной люминесценции в хорошо известный спектр пластически введенных дислокаций и их совпадение в заключительной фазе роста преципитатов. Действительно, дислокационные петли, испущенные из больших преципитатов, имеют размеры, сопоставимые с петлями, образованными при пластической деформации, и, следовательно, могут иметь аналогичную структуру дислокационных центров, ответственных за линии ДЛ D1 и D2.

§ 3.2. Влияние исходной концентрации кислорода в кремнии на формирование дефектов и их излучательные свойства.

В предыдущем параграфе мы исследовали типы и люминесценцию дефектов, возникающих в результате многоступенчатого отжига Cz Si, содержащего $6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ межузельного кислорода (назовем условно эту концентрацию низкой). В связи с тем, что кислород играет решающую роль в процессе формирования структурных дефектов, рассмотренных выше, в данном параграфе мы исследовали влияние концентрации кислорода на формирование и излучательные свойства этих дефектов. Для этой цели были использованы образцы Cz Si с более высоким, по сравнению с предыдущим случаем, содержанием межузельного кислорода, а именно $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и 10^{18} см^{-3} (назовем соответственно средней и высокой концентрациями).

Образцы проходили аналогичную многоступенчатую термообработку и после каждой стадии исследовались методами ПЭМ и ФЛ. Качественно, обнаруженные с помощью ПЭМ типы дефектов в этих образцах были аналогичны дефектам, рассмотренным в предыдущем параграфе. В тоже время увеличение содержания кислорода в образцах приводит к ряду существенных количественных изменений в процессах дефектообразования.

Совершенно очевидно, что несмотря на относительно небольшое различие в содержании кислорода, интенсивность распада его пересыщенного твердого раствора в этих образцах существенно выше. Свидетельством этого, в первую очередь, является то, что фиксируемые электронно-микроскопически дефекты в образцах с более высоким содержанием кислорода появляются при существенно меньших временах нуклеационного и ростового отжига, а суммарная плотность выявляемых дефектов (при сопоставимых длительностях термообработки) в этих образцах более чем на порядок выше. Для примера в таблице 3.2.1 приведены данные ПЭМ для образца с $[O_i] 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 3.2.1. Образцы кремния с содержанием $[O_i] 8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, используемые в экспериментах: указаны детали термообработки, концентрации и типы дефектов, обнаруженных методом ПЭМ.

Время роста \Rightarrow	0,5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	16 ч
Время зарождения						
1 ч	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: $\sum 8.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LGPDC- 2.0 мкм Pl. Prec.- 80-120нм
2 ч	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: -	ПЭМ: $\sum 4.6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 80-100нм	ПЭМ: $\sum 8.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ LGPDC- 2.0 мкм Pl. Prec.- 130-150нм
8 ч	ПЭМ: $\sum 3.9 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 40-50нм	ПЭМ: $\sum 1.7 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 40-50нм	ПЭМ: $\sum 9.4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 50-60нм LPDC- 0.8 мкм GPDC- 0.5 мкм SF- 2.0 мкм $8.0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$	ПЭМ: $\sum 9.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 150-200нм LPDC- 2 мкм SF- 2.0 мкм $3.6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ПЭМ: $\sum 1.0 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 200-220нм LPDC- 5.0 мкм GPDC- 1.0 мкм SF- 3.0 мкм $7.7 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ПЭМ: $\sum 1.0 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 200-220нм LPDC- 5.0 мкм GPDC- 1.0 мкм SF- 3.0 мкм $2.9 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ DL-300нм
16 ч	ПЭМ: $\sum 4.3 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 25-80нм	ПЭМ: $\sum 7.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 30-80нм	ПЭМ: $\sum 8.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 120-130нм LPDC- 2.0 мкм SF- 1.5 мкм $4.4 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ПЭМ: $\sum 1.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 140-150нм LPDC- 2.0 мкм SF- 2.5-3 мкм $6.4 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$	ПЭМ: $\sum 1.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 150-170нм SF- 2.5-3 мкм $1.8 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ DL-150нм	ПЭМ: $\sum 1.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ Pl. Prec.- 200нм LPDC- 5.0 мкм GPDC- 2.0 мкм SF- 3.5 мкм $9.0 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$

Полученные зависимости спектров ДЛ от продолжительности и температуры отжига также аналогичны для образцов с различным содержанием $[O_i]$, однако скорость изменения спектрального распределения интенсивности люминесценции оказалась весьма чувствительной к концентрации кислорода. На рис.3.2.2 приведены два примера спектров ДЛ и соответствующие им изображения ПЭМ для образцов с различным начальным содержанием $[O_i]$. Термические обработки образцов, представленных на каждой части рисунка, идентичны. Отличие между (a) и (b) состоит в различной продолжительности

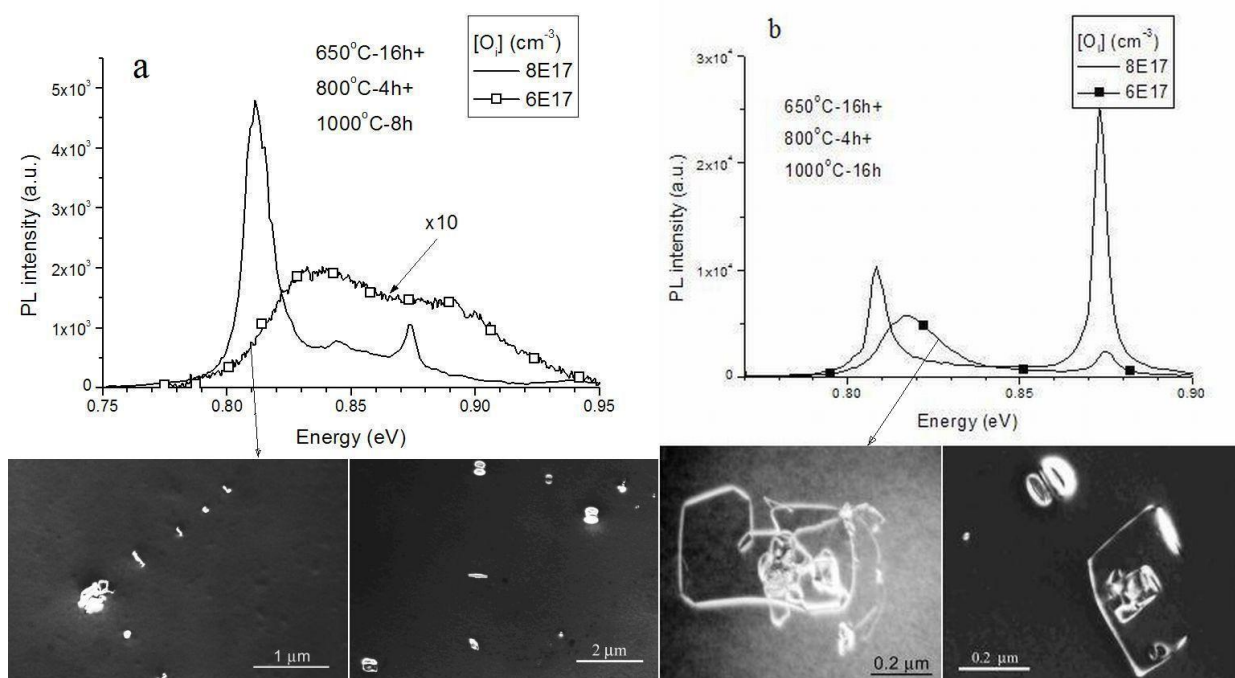


Рис.3.2.2. Спектры ДЛ и изображения ПЭМ для образцов с различным начальным содержанием кислорода. Отличие между (a) и (b) состоит в различной продолжительности ростового отжига при 1000⁰С. Стрелками показано соответствие между спектром ДЛ и ПЭМ изображением.

ростового отжига при 1000⁰С, составляющим, соответственно, 8 и 16 часов. Как следует из приведенных выше таблиц 3.1.1 и 3.2.1, общая концентрация дефектов в этих образцах, прошедших одинаковую термообработку, но

отличающихся начальным содержанием $[O_i]$, различается более чем на два порядка. При этом на рисунке мы видим различные стадии постепенной трансформации спектра ДЛ, которая начинается с появления широкой бесструктурной полосы. В то время как левое изображение ПЭМ на рис. 3.2.2а демонстрирует кислородный преципитат с испущенными от него дислокационными петлями, правое изображение показывает пластинчатые преципитаты и идеальные дислокационные петли, не связанные с этими преципитатами. Последнее позволяет предположить, что эти дислокационные петли отошли на достаточно большое расстояние от образовавших их преципитатов. В то время как большого отличия в размере и типе дислокационных петель, изображенных на левом и правом рис. 3.2.2а, не наблюдается, соответствующие им спектры ДЛ имеют радикальное отличие. Для удобства сравнения интенсивность спектра образца с $[O_i] 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ была увеличена в 10 раз. На рис. 3.2.2b левое и правое изображение ПЭМ также демонстрирует относительное сходство типа и размера дефектов. При этом различие в интенсивности соответствующих спектров ДЛ в данном случае является не таким значительным, как на рис. 3.2.2а, что является типичным результатом при больших длительностях ростового 1000°C отжига. Тем не менее, различие в спектральном распределении интенсивности ДЛ остается весьма существенным. Положение максимума полосы D1 на рис. 3.2.2b сильно смещено в высокоэнергетическую сторону для образца с меньшим содержанием $[O_i]$, в то время как в образце с большим содержанием кислорода спектральное распределение интенсивности ДЛ приближается к распределению ДЛ в пластически деформированных образцах.

Тот факт, что морфология дислокаций не отличается существенным образом в образцах с $[O_i] 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в то время как спектры ДЛ значительно отличаются, позволяет заключить, что трансформация спектров ДЛ происходит, главным образом, за счет взаимодействия излучающих центров на дислокациях с атомами или кластерами кислорода.

Рассмотрим рис. 3.2.3, на котором видно, что ростовой отжиг в течение 16 часов при 1000°C недостаточен для сдвига линии D1 в ее стандартное положение 807 мэВ. При этом дополнительный отжиг в течение всего 3 часов оказывается достаточным для смещения D1 в эту позицию.

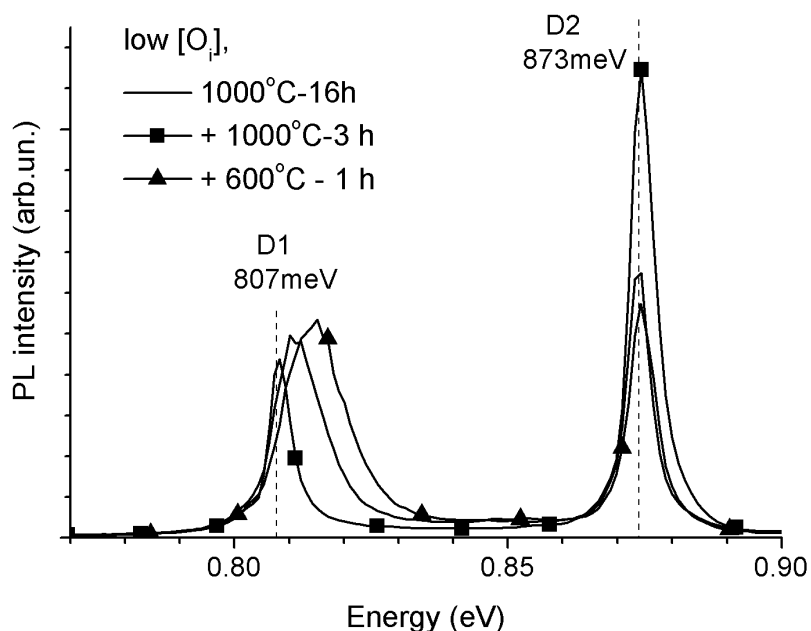


Рис.3.2.3. Противоположный сдвиг максимума линии D1 после добавочных отжигов: - ■ - 1000°C (3ч), - ▲ - 600°C (1ч).

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

С другой стороны, низкотемпературный (600°C , 1 час) отжиг того же самого образца приводит к уширению и сдвигу этой линии в противоположную (высокоэнергетическую) сторону. Такое поведение D1 можно сравнить с изменением спектрального распределения интенсивности в пластически деформированных образцах после их закалки от высокой температуры и последующего низкотемпературного отжига (рис.3.2.4).

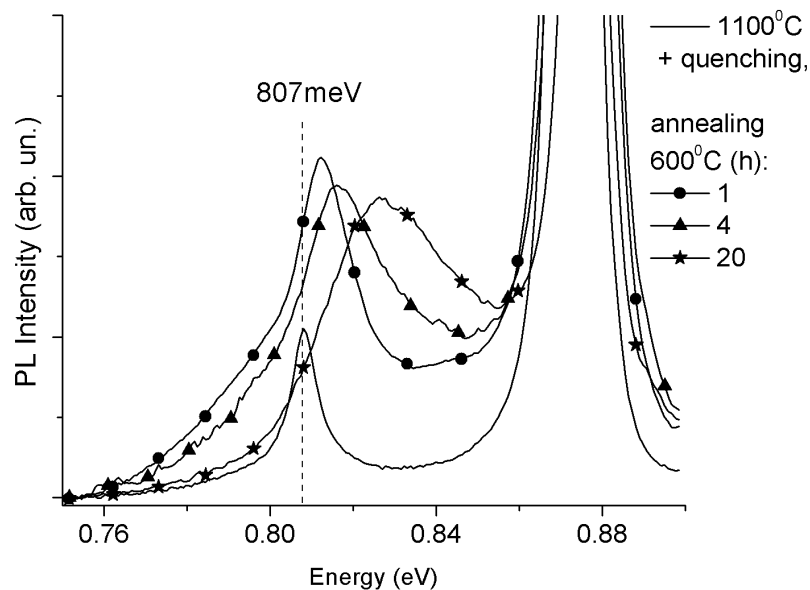


Рис.3.2.4. Влияние 600°C отжига закаленного образца на спектральное распределение интенсивности в области линии D1.

Хорошо известно, что такой отжиг приводит к собиранию кислорода около дислокаций в виде индивидуальных атомов или небольших кластеров, однако его недостаточно для формирования больших преципитатов [93].

Рассмотрим теперь образцы с высоким начальным содержанием кислорода ($[\text{O}_i]=1\times 10^{18}\text{ см}^{-3}$). Проведенные электронно-микроскопические исследования показывают, что общие закономерности дефектообразования в таких образцах в процессе распада твёрдого раствора кислорода практически аналогичны таковым для образцов с низким и средним содержанием $[\text{O}_i]$. Отличие, главным образом, заключается в том, что при одних и тех же

термообработках скорость образования рассмотренных ранее дефектов, а также их плотность и размеры значительно выше, чем в случае с более низкими концентрациями кислорода. Данный факт четко отражается и на люминесценции: спектры ДЛ в этом случае даже после короткого отжига при высокой температуре аналогичны спектрам образцов со средней концентрацией $[O_i]$ после нескольких часов отжига при 1000°C . Соответственно, при идентичной термообработке образцов с различным содержанием кислорода их спектры ДЛ похожи на разные стадии отжига какого-либо образца (рис. 3.2.5).

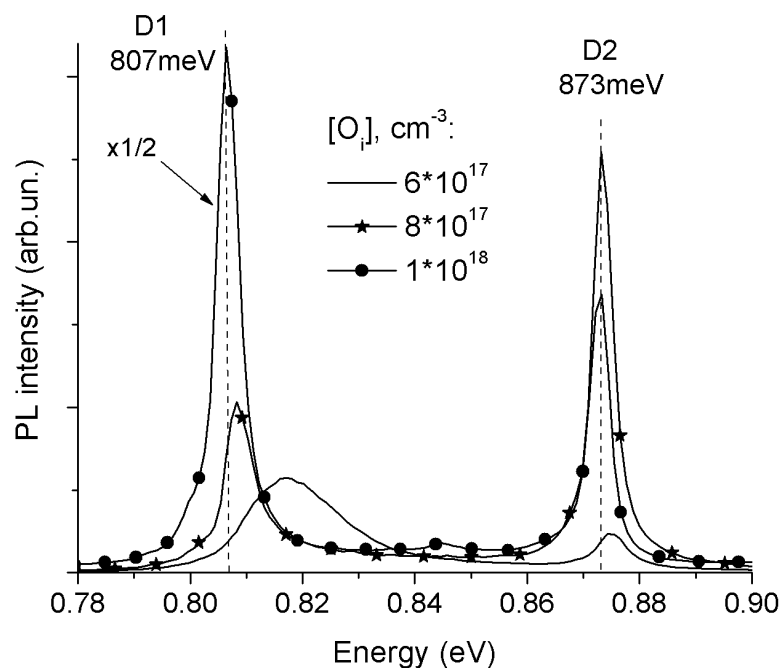


Рисунок 3.2.5. Сравнение спектров ДЛ образцов с различным содержанием кислорода. Образцы прошли одинаковую термообработку: $1000^\circ\text{C}(15\text{мин})+650^\circ\text{C}(16\text{ч})+800^\circ\text{C}(4\text{ч})+1000^\circ\text{C}(16\text{ч})$

Что же касается трансформации спектра ДЛ при последовательных отжигах образца с высоким содержанием $[O_i]$, то как и в предыдущих случаях, мы наблюдаем постепенное сужение и сдвиг полос D1 и D2 в позиции 807 мэВ и 873 мэВ соответственно.

Таким образом, мы получили, что формирование центров, ответственных за ДЛ, сильно зависит от исходной концентрации кислорода в кристалле. Более того, полученные данные наглядно показывают существование процесса постепенной трансформации центров ДЛ, связанного с геттерированием кислорода.

§ 3.3. О формировании и эффективности центров дислокационной люминесценции, возникающих при отжигах Cz Si.

Рассматривая в совокупности вышеприведенные результаты, мы можем предложить следующий вариант формирования центров ДЛ в течение многоступенчатых отжигов Cz Si. Источником люминесценции являются дефекты на дислокационных петлях, образовавшихся вокруг кислородных преципитатов. На начальных стадиях формирования дислокационных петель их окружает большое число атомов и небольших кластеров кислорода. На этой стадии спектры ДЛ представляют собой широкие неразрешенные полосы, интенсивность которых пропорциональна числу преципитатно-дислокационных конгломератов, которое, в свою очередь, зависит от продолжительности стадии зарождения. Расширение дислокационных петель ограничивается величиной упругих полей вокруг преципитатов. Следовательно, в некоторый момент времени они останавливаются в некоторой позиции. После этого продолжающиеся высокотемпературные отжики стимулируют процесс перераспределения кислорода вдоль дислокационной линии, который заключается в образовании большого числа мелких преципитатов с последующим уменьшением их количества за счет укрупнения отдельных преципитатов. Другими словами, диффузия кислорода вдоль дислокации приводит к его перераспределению между имеющимися преципитатами в пользу более крупных преципитатов, что может рассматриваться как «очистка» некоторых частей дислокации от

кислородной атмосферы. Естественным следствием этого процесса является уменьшение концентрации мелких кислородных кластеров, которые являлись причиной уширения и смещения полосы D1. Это отражается и на распределении интенсивности в области линии D1 дислокационной люминесценции в Cz Si, заключающееся в ее смещении в коротковолновую сторону при увеличении концентрации электрически активных кислородных кластеров и обратном смещении при уменьшении концентрации малых кластеров за счет роста больших преципитатов [10].

Следует заметить, что процесс «очищения» может происходить и за счет отталкивания дислокаций от больших преципитатов, когда размеры вторичных преципитатов превышают некоторые критические [93]. В этом случае дислокации отрываются от окружающей ее кислородной атмосферы. Тем не менее, мы не наблюдали такого явления в наших образцах, в то время как начало роста вторичных преципитатов на дислокациях детектировалось достаточно часто, особенно в образцах со средней и высокой концентрациями кислорода.

Сдвиг максимума линии D1, зависящий от особенностей отжига, наблюдался ранее как в образцах с преципитатами [94], так и в пластически деформированных образцах [10]. С этой точки зрения результаты, представленные на рис. 3.2.2, выглядят вполне естественно: в образцах со средней $[O_i]$ формирование дислокационных петель завершается много раньше, чем образцах с низкой $[O_i]$. Поэтому, при одинаковых термообработках, в образцах со средней концентрацией кислорода дислокации отжигались более длительное время и перераспределение кислорода происходило дольше. Аналогичные процессы возникают и в образцах с высоким содержанием $[O_i]$, однако они протекают гораздо быстрее. Принимая во внимание тот факт, что процесс преципитации начинается с формирования небольших кластеров и скорость их образования имеет степенную зависимость от исходной концентрации кислорода и температуры отжига [95], естественно предположить, что процесс

преципитации около дислокаций сильно ускоряется при увеличении содержания $[O_i]$. Это происходит за счет того, что локальная концентрация кислорода около дислокации значительно выше его концентрации в объеме в результате высокой геттерирующей способности дислокаций [96].

Несколько сложнее обстоит дело со спектральным распределением интенсивности излучения для начальных фаз роста преципитатов. В частности, в литературе высказывалось предположение о природе такого излучения, связанной с упругими полями вокруг преципитатов [97]. В соответствии с вышеприведенными результатами совершенно очевидно, что кислород играет определяющую роль в трансформации широких полос. Мы предполагаем, что последовательное превращение коротковолновой широкой полосы в линию D1 свидетельствует об участии в переходе одного и того же дислокационного центра. В случае взаимодействия с кислородом происходит уширение и сдвиг линии. Можно предположить два возможных пути его взаимодействия с центрами ДЛ: упругое и кулоновское. Первое выглядит маловероятным, так как упругое взаимодействие должно влиять на все дислокационные центры. По крайней мере, мы можем ожидать аналогичного поведения центров D2, свойства которых по многим параметрам схожи со свойствами D1 центров. Отметим, например, одинаковое поведение этих двух линий при одноосном сжатии образцов [46]. Однако из наших результатов следует, что линия D2 не испытывает такого уширения и смещения, как линия D1 (см., например, рис. 3.2.3). В работах [10, 79] для объяснения широкого плеча линии D1 предполагалась рекомбинация между термодонорами (ТД) и дислокационными акцепторами. В случае с Fz Si такая модель позволяла достаточно хорошо описать положение и форму длинноволнового плеча линии D1 [79]. В случае Cz Si плечо сдвинуто в синюю область относительно линии D1. Это может быть объяснено участием различных типов ТД с меньшей, чем в случае с Fz Si, энергией ионизации. Действительно, генерация так называемых новых ТД наблюдалась после отжига Cz Si при температурах выше 600°C [98].

Таким образом, можно предположить, что широкие полосы, возникающие на первых этапах термообработок, происходят от центров ДЛ, возмущенных взаимодействием с кислородной атмосферой.

В заключение следует отметить, что эффективность дислокаций, в смысле интенсивности ДЛ, в образцах с преципитатами существенно выше, чем в пластически деформированных образцах. Примерная оценка обычной длины дислокаций при плотности преципитатов 10^9 см^{-3} дает величину около 10^6 см, которая, по крайней мере, на два порядка меньше, чем соответствующая плотность дислокаций в пластически деформированном образце с той же интенсивностью D1 линии. Это предполагает, что или линейная плотность центров D1 на дислокациях выше в образцах с преципитатами, или условия рекомбинации около преципитатов способствуют более эффективной излучательной рекомбинации. Во всяком случае, генерация дислокаций при росте кислородных преципитатов может быть рассмотрена как альтернативный и конкурентоспособный способ изготовления излучающих структур на кремнии. Предварительные исследования температурного гашения линии D1 в образцах с преципитатами в сравнении с пластически деформированными образцами показали, что до температуры $\sim 130 \text{ К}$ относительная интенсивность D1 выше в образцах с преципитатами (рис. 3.3.1). При дальнейшем повышении температуры наблюдается более интенсивное гашение люминесценции в образце с преципитатами по сравнению с пластически деформированным образцом. Можно предположить, что ускоренное гашение ДФЛ в образцах с преципитатами по сравнению с пластически деформированными может быть вызвано меньшей эффективностью обратного захвата носителей центрами ДФЛ. Действительно, в пластически деформированном образце носитель, выброшенный с центра ДЛ, с большой вероятностью захватывается либо этим же центром, либо соседним таким же центром. В случае преципитатов ионизированный носитель может оказаться в «чистом» кристалле, т.к. расстояние между преципитатами достаточно большое. В чистом кремнии

вероятность безызлучательной рекомбинации на несколько порядков больше, чем излучательной (правила отбора), что и приводит к ускоренному гашению ДФЛ в образцах с преципитатами при высокой температуре.

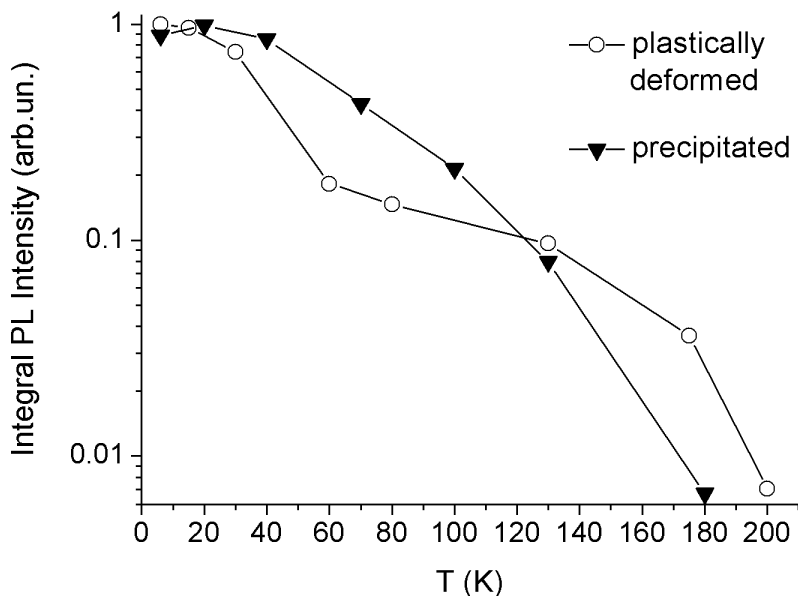


Рисунок 3.3.1. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы D1 в пластически деформированном образце и образце с преципитатами. Для удобства сравнения, кривые нормированы на максимальную интенсивность при низкой температуре.

Таким образом, суммируя приведенные в данном параграфе результаты, можно сказать, что источником люминесценции являются дефекты на дислокационных петлях, образовавшихся вокруг кислородных преципитатов. Взаимодействие с окружающей дислокацию кислородной атмосферой приводит к уширению и сдвигу линий длинноволновой ДЛ. Высокотемпературные отжиги приводят к перераспределению кислорода на дислокации, что может рассматриваться как «очищение» некоторых частей дислокации от кислородной атмосферы. Естественным следствием этого процесса является уменьшение концентрации мелких кислородных кластеров, которые являлись причиной уширения и смещения полосы D1.

В данном параграфе мы также показали, что при сравнимых плотностях эффективность дислокаций, в смысле интенсивности ДЛ, в образцах с преципитатами существенно выше, чем в пластически деформированных образцах.

Выводы к главе 3.

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено детальное исследование структуры и излучательных свойств дефектов, образующихся в процессе преципитации кислорода в кремнии, выращенном по методу Чохральского. Сравнение концентрации различных типов дефектов с интегральной интенсивностью дефектной люминесценции показало, что основной вклад в люминесценцию дают вторичные дефекты - дислокации, испущенные из преципитатов.
2. Показано, что по мере развития преципитатов происходит существенное перераспределение спектральной интенсивности дислокационной люминесценции, которое зависит, главным образом, от конечной высокотемпературной стадии роста преципитатов. Скорость такого перераспределения сильно возрастает даже при незначительном увеличении концентрации кислорода в кристалле. Предполагается, что наблюдаемая трансформация спектров ДЛ связана с изменением состояния кислорода на дислокациях.
3. Оценка средней плотности дислокаций, проведенная на основе усредненных данных ПЭМ, выявила высокую эффективность дислокаций, генерированных из преципитатов, для получения интенсивной ДФЛ. В частности, показано, что одинаковая интенсивность ДФЛ в пластически деформированных и отожженных образцах достигается при средней плотности дислокаций в образцах с преципитатами почти на два порядка меньшей, чем в деформированных образцах.

4. Полученные результаты показывают, что генерация дислокаций при росте кислородных преципитатов может быть рассмотрена как альтернативный и конкурентоспособный способ изготовления излучающих структур на кремнии. Кроме того, существует возможность оптимизации процесса генерации дислокаций для увеличения интенсивности линии D1 с целью ее применения в оптоэлектронике.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В КРЕМНИИ.

Медь является одной из основных металлических примесей, вероятность неумышленного введения которых в кремний в процессе изготовления приборов на его основе весьма значительна. Это происходит как из-за очень высокого коэффициента диффузии и высокой растворимости меди в кремнии, так и за счет ее повсеместной распространенности. Данные свойства меди наряду с ее способностью создавать эффективные центры рекомбинации носителей заряда и активно взаимодействовать с различными дефектами решетки обуславливают повышенный интерес к исследованию меди в кремнии. Однако, несмотря на достигнутый к настоящему времени значительный прогресс в исследовании меди в кремнии, вопрос о ее влиянии на ДЛ изучен очень слабо. Более того, как показано в литературном обзоре, даже среди имеющихся немногочисленных данных есть противоречия. В то же время в связи с возникшей перспективой практического использования дислокационного излучения вопрос влияния меди на ДЛ становится особенно актуальным.

В данной главе мы приводим результаты детального исследования влияния различной концентрации меди на центры ДЛ. Целью данного этапа работы являлось не только определение степени этого влияния, но и попытка понять его механизмы.

§4.1 Влияние различной концентрации меди на спектр дислокационной люминесценции в кремнии.

Для изучения влияния различной концентрации меди в кристалле на спектр ДЛ был изготовлен набор из четырех пластически деформированных образцов р-типа ($[V] \sim 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Следует отметить, что исходные спектры

дислокационной фотолюминесценции (ДФЛ) всех образцов практически не отличаются друг от друга вследствие идентичности процедуры их приготовления. Затем образцы были легированы медью до концентраций $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (детали процедур деформации и легирования приведены в гл.2)

На рис. 4.1.1 представлены спектры ФЛ 2-х образцов после их легирования медью до концентраций $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для сравнения также приведен исходный спектр первого образца до легирования медью. Данные спектры ФЛ были получены из центральной части образцов с плотностью дислокаций $\sim 2 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Из рисунка видно, что введение $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ атомов меди не оказывает существенного влияния на интенсивность линий ДЛ за исключением компоненты 873 мэВ полосы D2, интенсивность которой уменьшилась. Линия D4, напротив, несколько возросла после процедуры легирования, в то время как линия D1 несколько не изменилась.

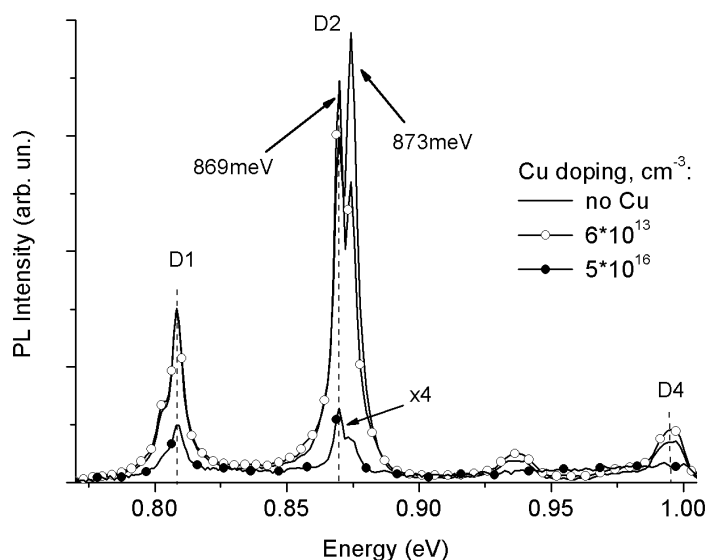


Рисунок 4.1.1. Изменения спектра ДЛ в зависимости от концентрации меди в образце. Интенсивность спектра, соответствующего содержанию меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, увеличена на данном рисунке в 4 раза для удобства сравнения в одной шкале.

Значительные изменения в спектре ДЛ происходят при введении более высоких концентраций металла. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, из которого видно, что в этом случае интенсивность всех линий спектра ДЛ сильно уменьшилась. При этом форма и спектральное положение длинноволновых линий D1/D2 остались прежними. Что касается коротковолновой области ДЛ, то мы видим практически полное гашение линии D4 и возникновение в этой области серии линий люминесценции, связанной с медью. Подробнее данная люминесценция будет рассмотрена ниже. Аналогичные измерения были проведены и на другой части этих же образцов с меньшей плотностью дислокаций ($\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$). В этом случае уже при минимальном уровне легирования медью наблюдалось более заметное уменьшение интенсивности линий в спектре ДЛ (рис.4.1.2).

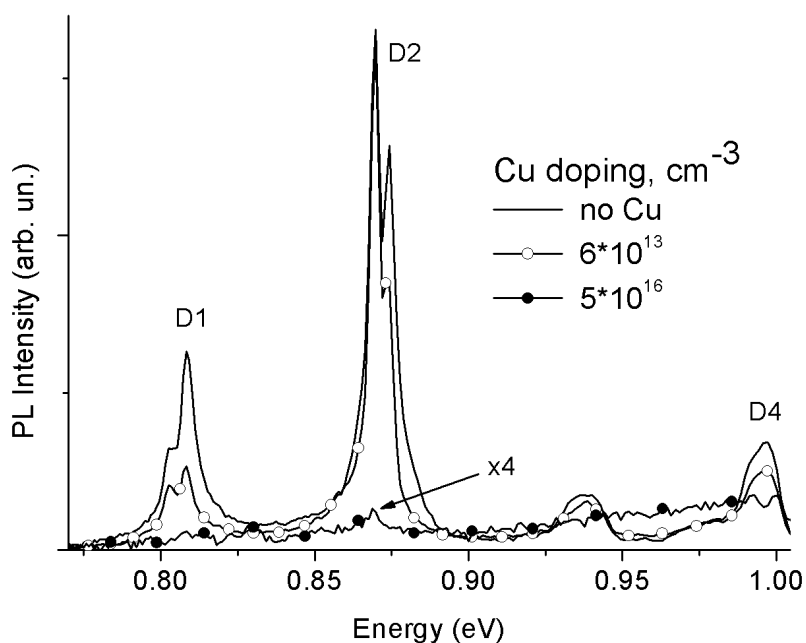


Рисунок 4.1.2. То же, что и на рис. 4.1.1, но в области образца с плотностью дислокаций $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Данный факт выглядит вполне естественно, так как более низкая плотность дислокаций в этой части образца равносильна увеличению числа атомов меди, приходящихся на одну дислокацию, что и приводит к более сильному гашению ДЛ. Введение же максимально исследуемой концентрации металла $\sim 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4.1.2) приводит к практически полному исчезновению дислокационного излучения в этой области образца.

Однако стоит заметить, что процедура легирования происходила при разных температурах (в диапазоне от 500°C до 800°C), вследствие чего мы не можем ожидать одинакового состояния и распределения меди во всем наборе образцов. Более того, для корректного сравнения спектров ДЛ необходимо, чтобы образцы имели одинаковую термообработку. Поэтому мы выдержали все образцы при 900°C в течение 5 минут и закалили их от этой температуры в деионизованную воду. Данная процедура позволяла получить набор идентичных образцов, отличающихся друг от друга только концентрацией меди. На рис. 4.1.3 представлены спектры фотолюминесценции образцов с содержанием меди $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ сразу после закалки от 900°C . Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр одного из образцов непосредственно после деформации.

Закалка образцов, содержащих медь, приводит к возникновению известной в литературе «медной люминесценции» (МЛ), состоящей из головной линии с максимумом на 1.014eV и серии фоновых повторений [99]. В образце с концентрацией меди $6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ дополнительно возникает вторая серия люминесценции, связанной с медью, которая начинается с линии 0.943eV и наблюдается при относительно низких концентрациях меди в кристалле [100].

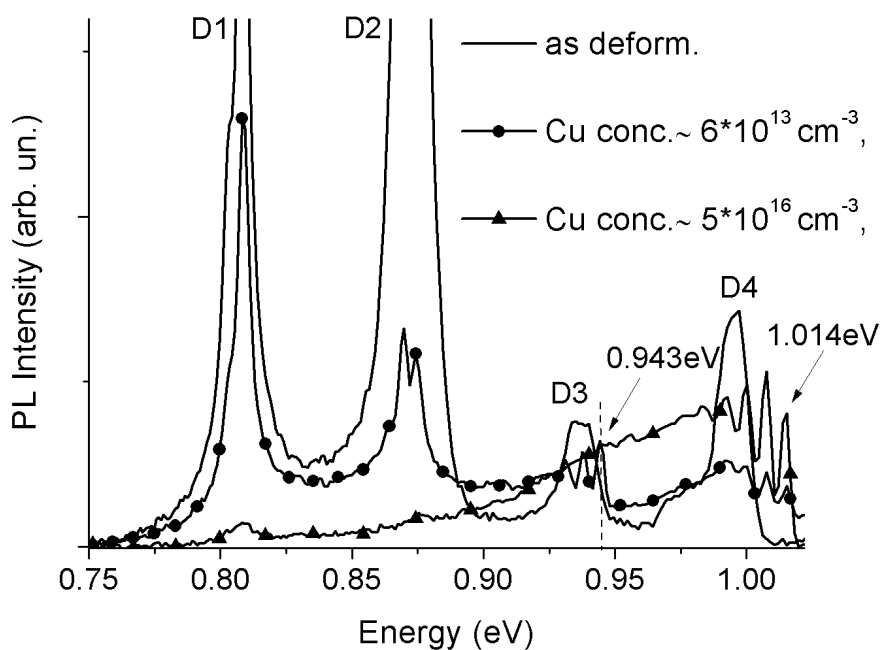


Рис. 4.1.3. Спектры ФЛ закаленных от 900°C образцов с различным содержанием меди. Для сравнения также приведен спектр одного из образцов сразу после деформации.

Как следует из рисунка 4.1.3, в образцах с идентичной термообработкой интенсивность ДЛ падает с увеличением концентрации меди, в то время как интенсивность МЛ, наоборот, возрастает. Несмотря на перекрытие МЛ с линиями D4 и D3, видно, что в закаленном образце уже при содержании меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ они практически погасли.

Рассмотрим длинноволновую часть ДЛ: на рис. 4.1.4а показана степень гашения линий D1 и D2 для всех исследуемых концентраций меди. Видно, что во всех образцах амплитуды обеих компонент полосы D2 гаснут сильнее, чем D1. Однако стоит заметить, что и в образцах без меди закалка приводит к тому, что полоса D2 почти всегда гаснет сильнее по сравнению с D1. Поэтому этот факт мы связываем со свойствами данных центров ДЛ, а не с наличием меди в образце.

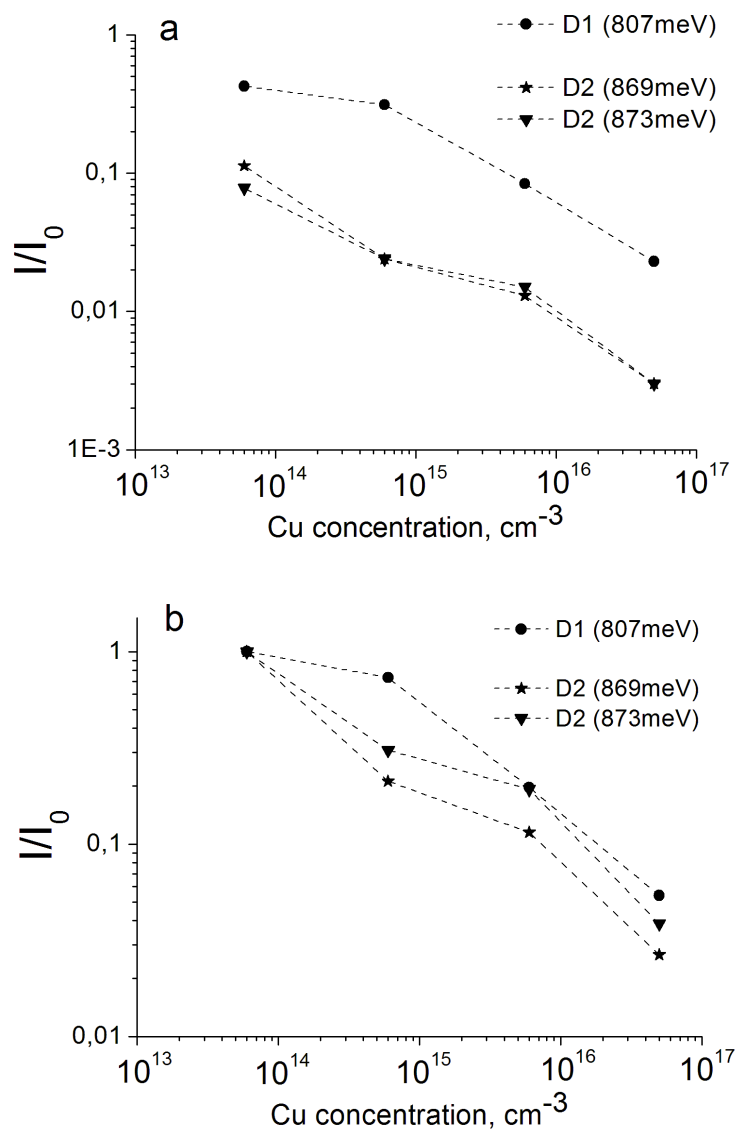


Рис. 4.1.4. Зависимость гашения длинноволновой части ДЛ от содержания меди в образце:

I - величина амплитуды линии после закалки,

I_0 – исходная амплитуда (после деформации).

Из данного рисунка также следует, что интенсивность этих линий существенно понизилась уже при минимальной в нашем случае концентрации металла. Конечно же, здесь необходимо учитывать, что определенный вклад в уменьшение интенсивности линий ДЛ вносит и проведенная процедура закалки. Но так как этот вклад одинаков для всех

образцов, то различие между точками для каждой конкретной линии в чистом виде отражает влияние концентрации меди на ее интенсивность. Чтобы сравнить степени гашения линий D1 и D2 при каждой исследуемой концентрации меди, приведем начальные точки этих зависимостей к одному значению (рис. 4.1.4b). Получим, что ход кривых для полос D1 и D2 несколько различается, при этом компоненты полосы D2 ведут себя практически одинаково. Это указывает на то, что при одной и той же концентрации медь по-разному влияет на центры D1/D2 ДЛ. Тем не менее, видно, что во всех случаях это влияние сильнее на полосу D2.

Обратим внимание также на то, что приведенные зависимости не являются линейными, т.е. нельзя связывать гашение интенсивности линий ДЛ только лишь с одним увеличением концентрации металла. Нелинейность в данном случае указывает на наличие более сложных механизмов гашения люминесценции примесью меди.

§4.2 Зависимость интенсивности краевой экситонной люминесценции от содержания меди в кремнии.

В предыдущем параграфе мы получили зависимости интенсивности длинноволновых линий ДЛ от концентрации меди в образце. Несколько иначе выглядит зависимость интенсивности линии ВЕ ТО (связанного на боре экситона, аннигилирующего с испусканием поперечного оптического фонона) в положении 1.092 эВ от концентрации меди в кремнии. Измерения проводились на бездислокационной части этих же образцов (область, находившаяся за внешней опорой при деформации).

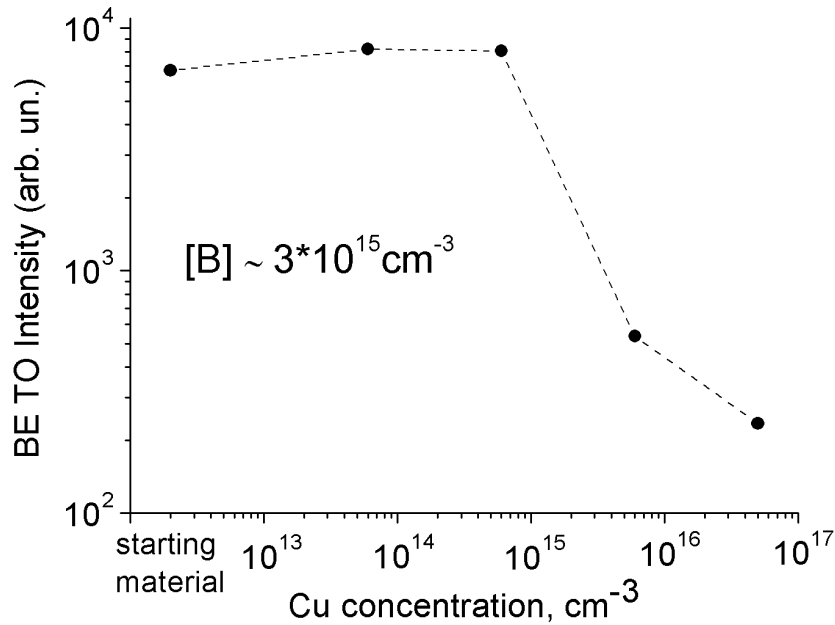


Рис.4.2.1. Влияние концентрации меди в образце на амплитуду BE TO.

Как показано на рис. 4.2.1, введение 6×10^{13} и $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ меди не только не понижает BE TO, а даже приводит к некоторому его росту. В то же время, начиная с концентрации $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, амплитуда BE TO резко уменьшается по величине более чем на порядок.

Одной из причин наблюдаемого гашения BE TO может быть появление в образце мощного канала рекомбинации носителей заряда, например, в результате преципитации меди. Согласно электростатической модели [101], начало процесса образования медных преципитатов в кремнии p-типа зависит от соотношения концентраций доноров (в основном это междоузельная медь) и акцепторов. При превышении концентрации меди над концентрацией бора меняется тип проводимости образца, что устраняет электростатическую компоненту энергетического барьера для преципитации. Это приводит к тому, что процесс формирования преципитатов становится энергетически более выгодным. Учитывая, что преципитаты меди представляют собой эффективный канал рекомбинации носителей заряда [102-104], их образование в объеме кристалла должно привести к

уменьшению времени жизни носителей и, как результат, уменьшению амплитуды ВЕ ТО. Действительно, как показано на рис. 4.2.1, в образце с содержанием бора $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ скачкообразное изменение амплитуды ВЕ ТО происходит именно при концентрациях меди $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и выше.

В тех же случаях, когда концентрация меди меньше концентрации бора, медь будет оставаться в закаленном образце в растворенном состоянии. Известно, что междоузельная медь обладает относительно низкой рекомбинационной активностью [105] и, более того, способна пассивировать электрически активные дефекты в кремнии [106]. Эти свойства меди объясняют наблюдаемый рост ВЕ ТО в образцах с содержанием меди 6×10^{13} и $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (рис.4.2.1).

Данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают, что в закаленных образцах с содержанием меди 6×10^{15} и $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ присутствуют преципитаты меди, в то время как при концентрациях меди 6×10^{13} и $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ никаких преципитатов с помощью ПЭМ обнаружено не было. В качестве примера на рис. 4.2.2 показано изображение ПЭМ для образцов с содержанием меди 6×10^{13} и $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

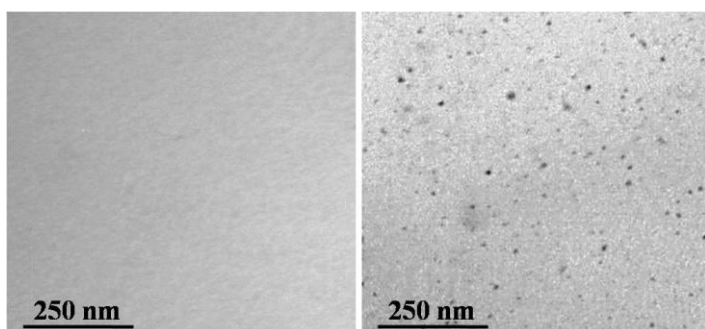


Рис. 4.2.2. Изображения ПЭМ закаленных образцов с содержанием меди:

$6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (слева) - преципитаты меди отсутствуют;

$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (справа) - видны преципитаты меди размером 8-15 nm, плотность преципитатов $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Следует отметить, что в кремнии n-типа процесс преципитации меди происходит при более низких концентрациях меди, так как в этом случае отсутствует электростатическая компонента энергетического барьера для преципитации [101]. В связи с этим в электронном кремнии значительно труднее сохранить медь в растворенном состоянии. Как следует из литературных данных, это возможно до концентрации меди в образце $\sim 10^{13}$ cm^{-3} [107]. Поэтому мы провели серию аналогичных экспериментов по изучению влияния концентрации меди на интенсивность линии ВЕ ТО в кремнии n-типа, результаты которых представлены на рис. 4.2.3. Как следует

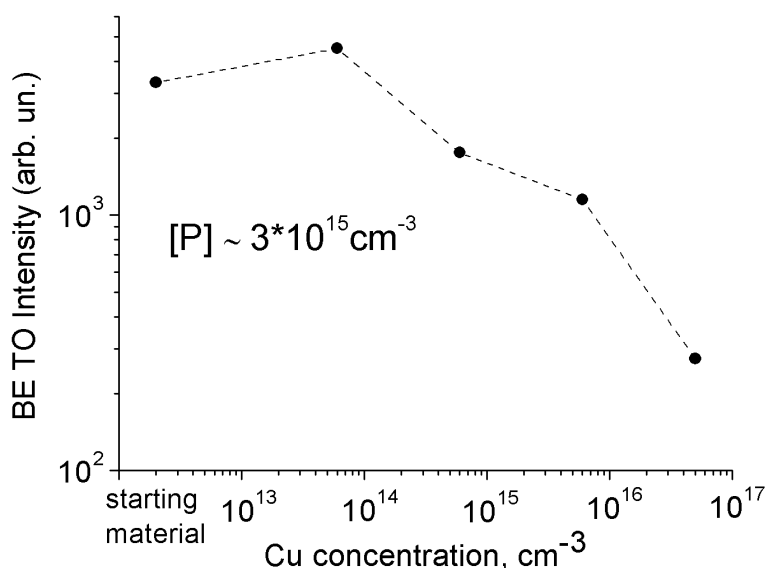


Рис.4.2.3. Влияние концентрации меди в кремнии n-типа на амплитуду ВЕ ТО.

из рисунка, в случае электронного кремния увеличение интенсивности ВЕ ТО происходит только при начальном уровне легирования медью ($\sim 6 \times 10^{13}$ cm^{-3}), а затем наблюдается постепенное гашение линии. Здесь важно отметить отсутствие резкого скачкообразного падения интенсивности ВЕ ТО при концентрации меди 6×10^{15} cm^{-3} , как это наблюдалось в случае кремния р-типа.

Таким образом, поведение интенсивности линии краевой экситонной люминесценции в кремнии n- и p- типа хорошо согласуется с представлениями о преципитации меди как основного фактора, влияющего на интенсивность ВЕ ТО в наших экспериментах. Образование преципитатов меди в объеме образца приводит к гашению линий как экситонной, так и дислокационной люминесценции, однако, как было показано на рис. 4.1.4, интенсивность ДЛ уменьшалась последовательно с ростом содержания меди, а не пороговым образом, как в случае с ВЕ ТО. Это указывает на то, что в образце с дислокациями даже при быстром охлаждении часть атомов меди успевает захватиться на дислокации, что и приводит к уменьшению рекомбинационной активности дислокационных центров свечения.

§4.3 Зависимость поведения ДЛ легированных медью образцов от их термической обработки.

Как было показано в литературном обзоре, форма и интенсивность спектра ДЛ зависит от целого ряда факторов, среди которых особое место принадлежит примесному составу и термической обработке образца. Более того, в случае примеси меди термообработка оказывает определяющую роль на ее состояние в кристалле (растворенная медь, ее различные комплексы с другими дефектами, преципитаты и др.). Это решающим образом влияет как на ее рекомбинационную активность, так и на взаимодействие с дислокациями. Поэтому в данном параграфе мы предприняли попытку детального исследования особенностей спектра ДЛ в легированных медью образцах, прошедших различную термообработку.

§4.3.1 Влияние выдержки образцов при комнатной температуре на спектр ДЛ.

В §4.1 мы рассмотрели спектры ДЛ образцов с различной концентрацией меди после закалки от 900°C . Следующим этапом термообработки была выдержка образцов в течение 7 суток при комнатной температуре (T_{room}). На рис. 4.3.1.1 показан результат такой выдержки для образца с содержанием

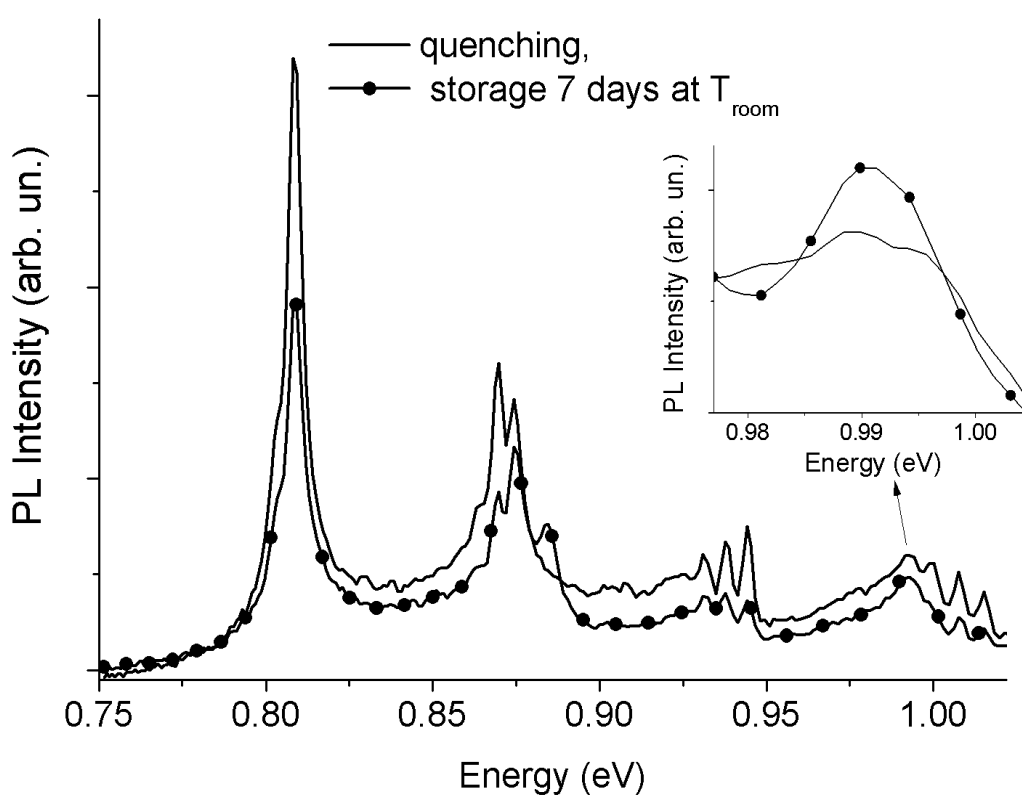


Рис.4.3.1.1 Гашение ДЛ после выдержки при комнатной температуре закаленного образца с содержанием меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. На вставке показан результат данной процедуры для линии D4 после вычета спектра МЛ.

меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Видно, что интенсивность всего спектра люминесценции заметно уменьшилась. Такое поведение спектра ДЛ в литературе ранее не наблюдалось, поэтому остановимся подробнее на его рассмотрении.

В сравнении с длинноволновой частью спектра ДФЛ, где гашение очевидно, линии D4/D3 перекрываются с МЛ, которая также уменьшается в течение выдержки образца. Чтобы определить, какие изменения произошли в области линии D4, из спектров, изображенных на рис.4.3.1.1, были вычтены спектры МЛ. Результат представлен на вставке к данному рисунку, из которого следует, что, в отличие от D1/D2, линия D4 даже несколько возросла после выдержки закаленного образца при T_{room} .

Дальнейшее исследование показало, что гашение длинноволновой части ДЛ наблюдается только в образцах, содержащих медь. На рис. 4.3.1.2 показано, что никакого падения интенсивности ДЛ не наблюдается в образце без меди, прошедшего точно такую же термообработку и выдержку при T_{room} . Наоборот, ДЛ даже возрастает, что, вероятнее всего, связано с отжигом при комнатной температуре дефектов, образовавшихся в кристалле в результате его закалки.

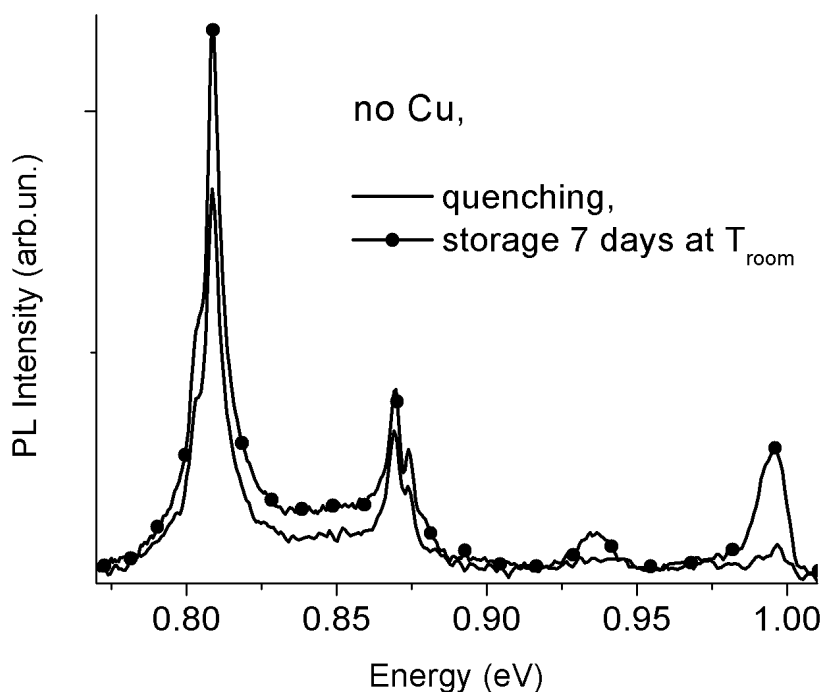


Рис.4.3.1.2. Результат выдержки при комнатной температуре закаленного образца без меди.

Далее мы изучили влияние скорости охлаждения образцов на величину гашения ДЛ в результате их последующей выдержки при T_{room} . Для этой цели один и тот же образец с концентрацией меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ был выдержан при температуре 900° в течение 5 минут и в первом случае был закален в воду (скорость охлаждения $> 1000^\circ\text{C}/\text{сек}$), а во втором - охлажден со скоростью $\sim 2^\circ\text{C}/\text{сек}$. Результаты последующей его выдержки при T_{room} представлены на рис. 4.3.1.3 на примере полосы D1. Видно, что в закаленном образце интенсивность D1 заметно уменьшилась после хранения образца в течение недели, в то время как в медленно охлажденном образце с течением времени практически не происходит никаких изменений. Чтобы подчеркнуть последнее, на рисунке показан спектр после выдержки образца в течение 75 суток.

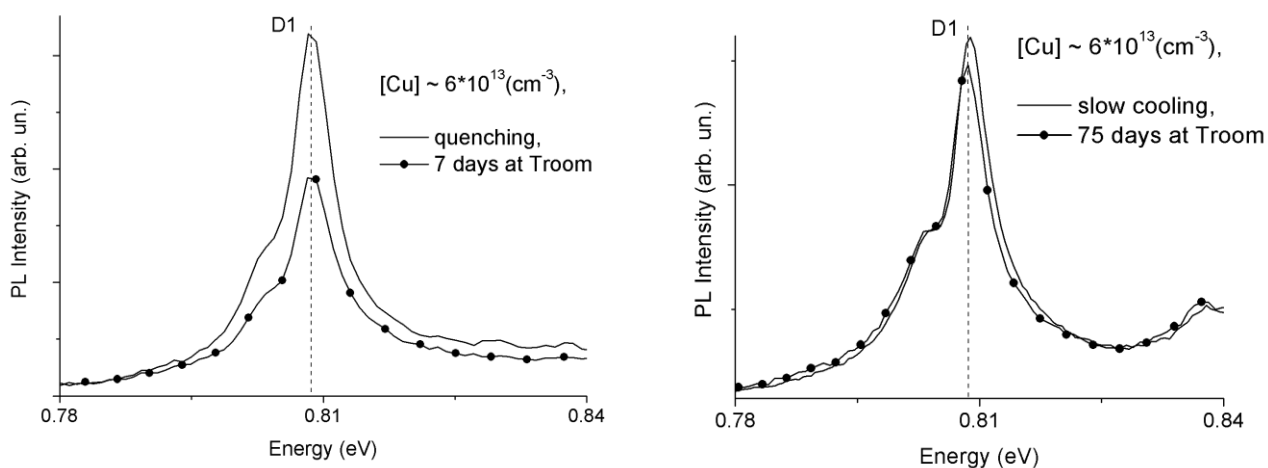


Рис.4.3.1.3. Сравнение результатов выдержки при комнатной температуре одного и того же образца после закалки (слева) и медленного охлаждения (справа) от 900°C .

Заметим, что разные скорости охлаждения образца реализуют различное состояние меди в кристалле: закалка позволяет сохранить медь в растворенном состоянии, в то время как при медленном охлаждении атомы меди успевают собраться в преципитаты. Эти факты указывают на то, что

падение интенсивности ДЛ после выдержки закаленных образцов при T_{room} происходит вследствие некоторого влияния растворенной меди на центры ДЛ. Действительно, атомы меди способны диффундировать в решетке кремния даже при комнатной температуре, следовательно, возможно их взаимодействие с дислокациями, приводящее к гашению ДЛ.

Очевидно, что степень этого гашения определяется количеством растворенной меди, приходящимся на одну дислокацию. Однако исследование зависимости степени гашения ДЛ от концентрации меди в образце приводит к весьма неожиданному результату: как показано на рис.4.3.1.4, с увеличением содержания меди степень гашения линий D1/D2 уменьшается и никакого изменения интенсивности ДЛ не происходит в результате выдержки при T_{room} образца с концентрацией меди $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

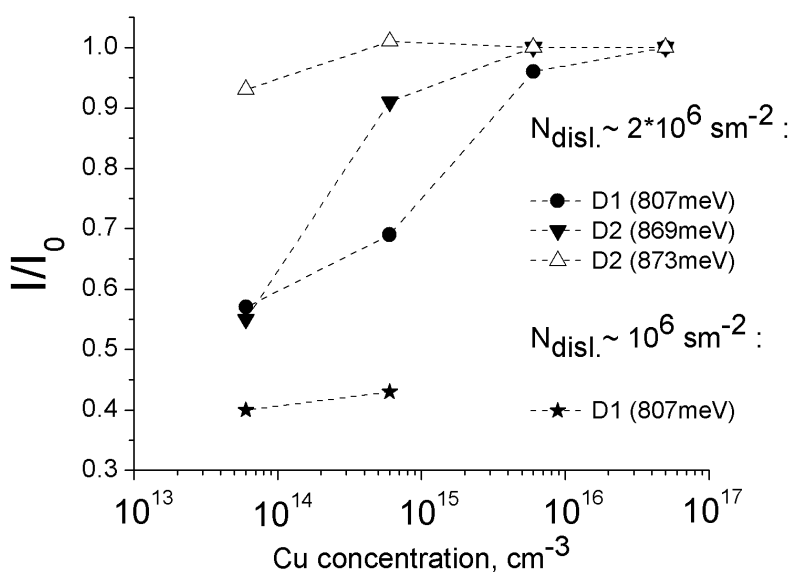


Рис.4.3.1.4. Зависимость степени гашения линий D1 и D2 от содержания меди в образце;

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

I_0 - амплитуда линии сразу после закалки;

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

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

В то же время в разных частях образца в пересчете на одну дислокацию приходится различное количество меди, так как плотность дислокаций при деформации методом 3-х точечного изгиба уменьшается в направлении от центра образца к опорам, а медь в закаленном образце равномерно распределена по всему объему. Измерения показали, что на одном и том же образце с уменьшением плотности дислокаций степень гашения ДЛ возрастает (на рис.4.3.1.4 приведены данные для линии D1 в области образца с плотностью дислокаций $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$).

Эти, на первый взгляд, противоречивые результаты можно объяснить следующим образом: как было показано выше, в образцах с содержанием меди 6×10^{13} и $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, т.е. демонстрирующих максимальную степень гашения ДЛ в результате их выдержки при T_{room} , медь после закалки находится преимущественно в растворенном виде и может оказывать влияние на центры ДЛ при дальнейшем хранении образцов.

Противоположная ситуация складывается в образцах, в которых сформировались медные преципитаты (т.е. с концентрациями меди 6×10^{15} и $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). На рис. 4.3.1.5 представлено изображение ПЭМ дислокационной части образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, где в результате закалки образовалось $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ преципитатов меди.

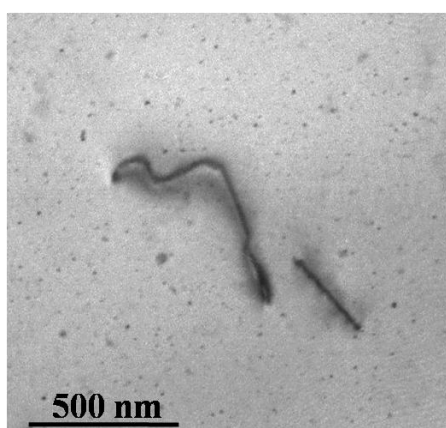


Рис.4.3.1.5. Изображение ПЭМ дислокационной части закаленного образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Из этих данных следует, что среднее расстояние между преципитатами меди ~ 130 nm, в то время как между дислокациями оно составляет ~ 7 μ m (в области образца с плотностью дислокаций $\sim 2 \times 10^6$ cm⁻²). В этом случае образовавшиеся в объеме преципитаты и сопутствующие им дефекты служат основными стоками для оставшейся растворенной меди, что значительно снижает вероятность атому меди дойти до дислокации и повлиять на центры ДЛ.

Таким образом, в результате выдержки закаленного образца, содержащего медь, мы наблюдаем частичное гашение интенсивности длинноволновых линий ДЛ. Полученный результат мы связываем с влиянием растворенной меди на соответствующие центры люминесценции.

§4.3.2 Поведение спектра ДЛ при изохронных отжигах образцов.

На следующем этапе исследований мы подвергли наши образцы, предварительно прошедшие закалку и выдержку при T_{room} , серии изохронных отжигов в интервале 200⁰C - 600⁰C (по 10 минут с шагом 100⁰C). В результате проведенных отжигов во всех образцах происходит увеличение интенсивности спектров ДЛ. На рис.4.3.2.1 проиллюстрированы случаи для образцов с минимальной (а) и максимальной (b) концентраций меди. Для сравнения на каждом рисунке также приведен первоначальный спектр ДЛ соответствующего образца. В первом случае проведенные отжики приводят к практически полному восстановлению спектра ДЛ до первоначальной интенсивности за исключением полосы D2, чья интенсивность остается сильно ниже исходной. Тем не менее, структура данной полосы сохраняется в течение всех отжигов. Другая ситуация наблюдается в образце с максимальным содержанием меди, где полоса D2 практически отсутствовала после закалки. Как видно из рис.4.3.2.1b, отжики не приводят к восстановлению имевшейся до закалки структуры этой полосы. Лишь ее компонента в положении 883 мэВ возникает и растет в процессе отжигов.

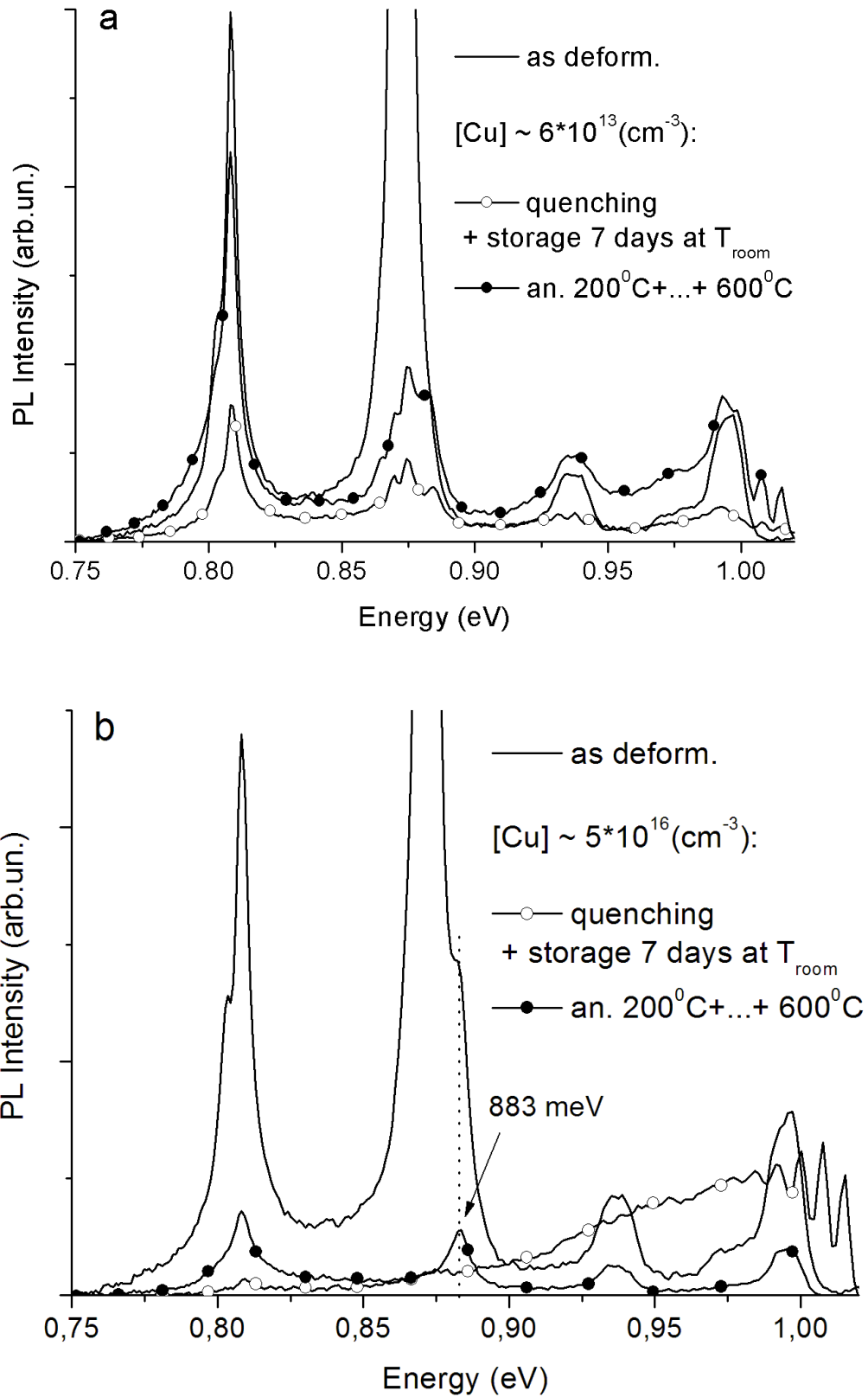


Рис.4.3.2.1 Результаты изохронных отжигов закаленных и выдержанных при $T_{\text{комн}}$ образцов с содержанием меди: **a** - $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, **b** - $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Тем не менее, весь спектр ДЛ, и в особенности его длинноволновая часть, имеет после отжигов значительно меньшую интенсивность в сравнении с исходной, что связано с весьма слабой интенсивностью спектра после закалки. При этом, как следует из анализа динамики роста линий ДЛ (на примере D1, рис. 4.3.2.2), имеется тенденция к более сильному возрастанию интенсивности люминесценции после отжигов в образцах с более высокими концентрациями меди. Рост ДЛ в течение проведенных отжигов может быть связан, главным образом, с двумя факторами: уменьшением количества закалочных дефектов и перераспределением меди в кристалле. В совокупности эти процессы приводят к уменьшению общего числа центров безызлучательной рекомбинации в образце.

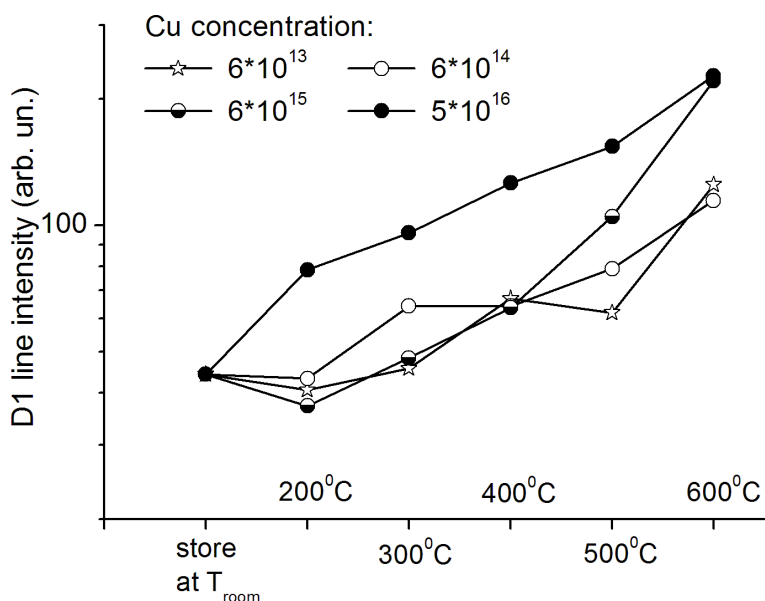


Рис.4.3.2.2. Изменение амплитуды линии D1 в зависимости от температуры отжига. Для удобства сравнения начальные точки всех кривых приведены к одному значению.

Что касается предполагаемого перераспределения меди, то обратимся к результатам следующего эксперимента: образец с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ был повторно закален от 900°C , и вся серия изохронных отжигов проводилась в колонне электронного микроскопа. Данные ПЭМ показывают, что отжижки приводят к укрупнению преципитатов меди и уменьшению их количества в объеме кристалла (рис. 4.3.2.3).

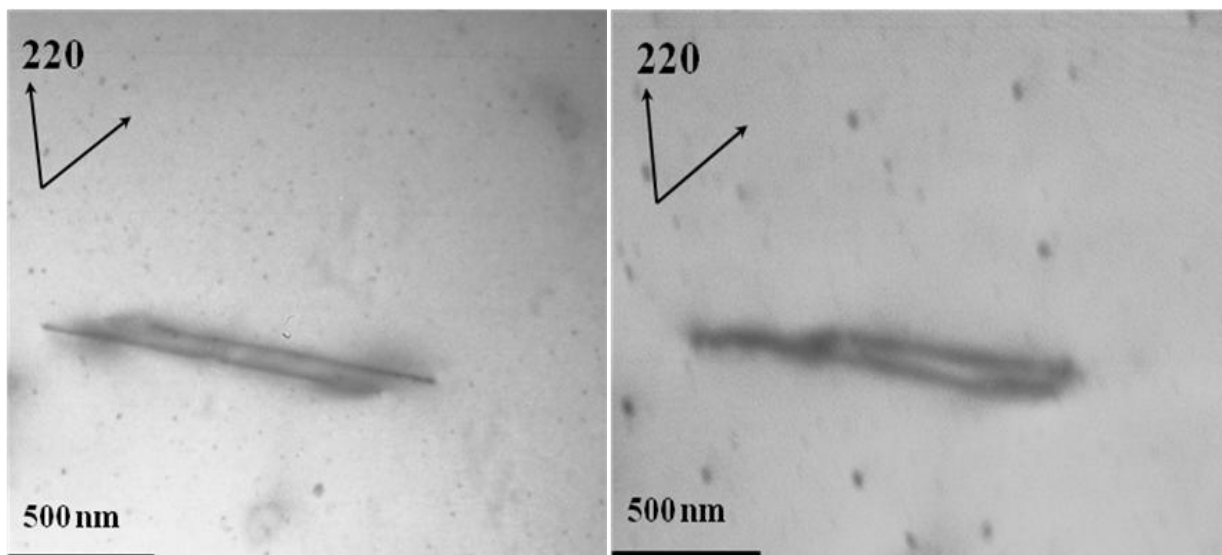


Рис. 4.3.2.3 Изображения ПЭМ одного и того же участка образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$:

слева: после закалки от 900°C , размер преципитатов $\sim 8\text{-}13\text{нм}$, плотность $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$;

справа: после серии изохронных отжигов $200^\circ\text{C} \dots - 600^\circ\text{C}$, размер преципитатов $\sim 8\text{-}50\text{нм}$, плотность $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$;

В итоге, объем образца после проведенных отжигов содержит меньшее количество преципитатов меди (активных центров безызлучательной рекомбинации), что приводит к росту интенсивности ДЛ относительно своего значения после закалки. Естественно полагать, что процесс укрупнения некоторых преципитатов за счет растворения других происходит и на дислокациях. Однако из рис. 4.3.2.3 видно, что размеры растущих преципитатов не позволяют выделить их на фоне контраста дислокаций.

Таким образом, результатом проведенных отжигов стало увеличение интенсивности всего спектра ДЛ во всем наборе образцов. Однако стоит отметить, что мы проводили отжиги образцов, прошедших после закалки длительную выдержку при комнатной температуре. Именно на этом начальном этапе и наблюдалось гашение длинноволновой части ДЛ. Поэтому далее мы провели аналогичную серию отжигов образцов сразу после закалки без их выдержки при T_{room} . Более того, в этих экспериментах мы использовали закалку образцов от двух различных температур (900°C и 1100°C). Следует отметить, что результаты последующих изохронных отжигов в обоих случаях аналогичны, но наиболее ярко выражены в образцах, закаленных от 1100°C . На рис. 4.3.2.4 представлено поведение спектра ДФЛ закаленного образца в результате серии изохронных отжигов в температурном интервале 300°C - 600°C . После закалки образца от 1100°C полученный спектр ФЛ содержит как дислокационную, так и рассмотренную выше медную люминесценцию, которая полностью исчезает уже после первого отжига при температуре 300°C в течение 10 минут. При этом мы наблюдаем появление в спектре линии D4, которая, как видно из рисунка, практически отсутствовала после закалки. В то же время интенсивность полос D1/D2 не меняется в результате первого отжига. Дальнейшие отжики при 400°C - 500°C приводят к различному поведению линий ДЛ: в то время как линия D4 монотонно растет после каждого отжига, интенсивность полос D1/D2 сильно падает в этом интервале температур. Значительный рост их интенсивностей начинается только при температуре отжига 600°C .

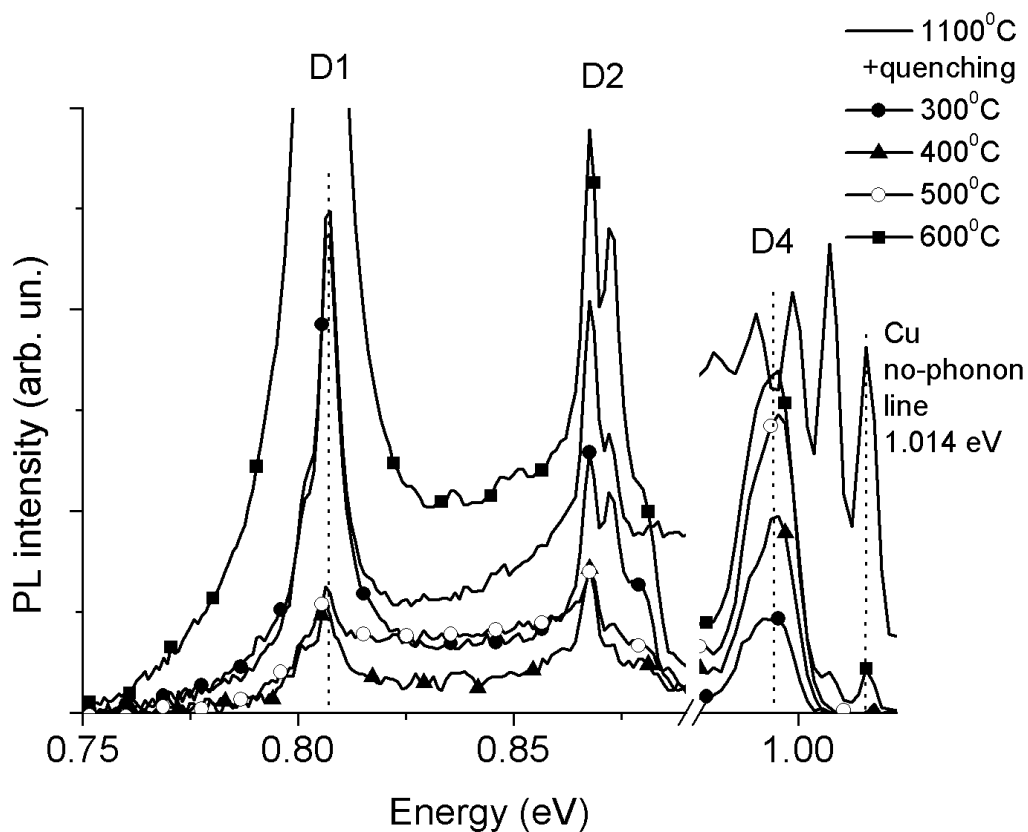


Рис. 4.3.2.4. Влияние изохронного отжига закаленного от 1100⁰С образца на спектр ДЛ. Содержание меди в образце $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Далее образец очищался от меди с помощью процедуры хлорного геттерирования, детали которой были описаны в методической главе. После геттерирования мы снова закаливали этот образец от 1100⁰С и полностью повторяли серию изохронных отжигов. Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 4.3.2.5. Видно, что в спектре ФЛ образца после закалки отсутствует люминесценция, связанная с медью, что указывает на эффективность примененной процедуры геттерирования. Дальнейшие отжиги в интервале 300⁰С - 500⁰С не приводят к каким-либо заметным изменениям в спектре ДЛ, и только отжиг при 600⁰С несколько повышает интенсивность всего спектра, что, по-видимому, связано с отжигом при данной температуре определенных закалочных дефектов.

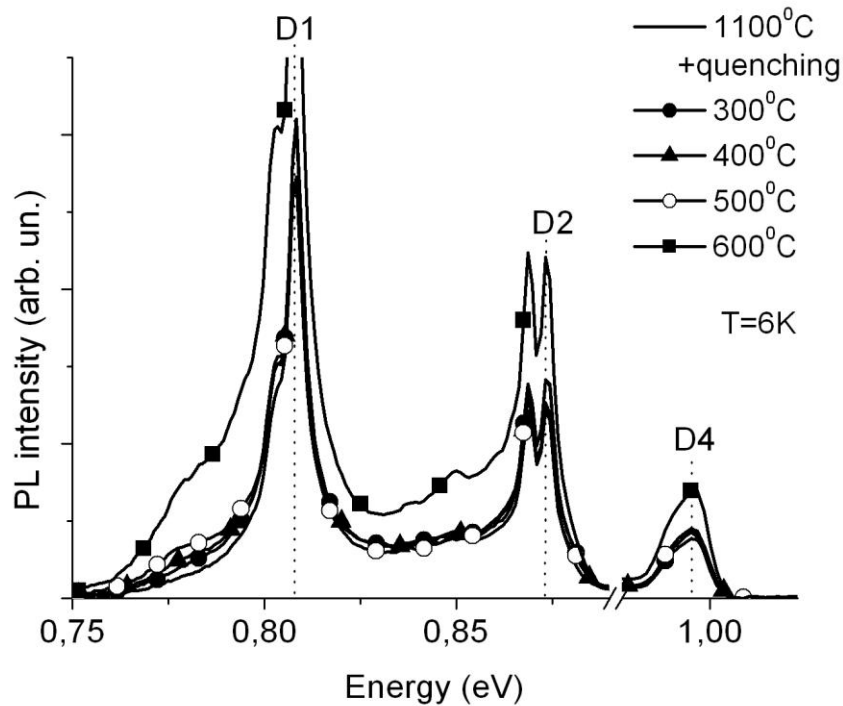


Рис. 4.3.2.5. Влияние изохронного отжига на спектр ДЛ после процедуры хлорного геттерирования и последующей закалки образца от 1100⁰С.

На рис. 4.3.2.6 приведена сравнительная картина поведения амплитуд линий D1 и D4 в течение изохронных отжигов для одного и того же образца с медью и после ее удаления. Совершенно очевидно, что гашение длинноволновой части ДЛ в интервале температур 400⁰С - 500⁰С связано с наличием меди в образце. В данном случае мы проиллюстрировали полученные результаты для образца с самым низким содержанием меди ($\sim 6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), где наблюдалась максимальная степень гашения линий D1/D2. Как и в случае с выдержкой закаленных образцов при T_{room} , рассмотренном в предыдущем параграфе, увеличение концентрации меди в образцах приводит к более слабой степени гашения ДЛ при аналогичных отжигах. Начиная с концентрации $\sim 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ поведение интенсивности линии D1 аналогично соответствующим зависимостям, приведенным на рис. 4.3.2.2.

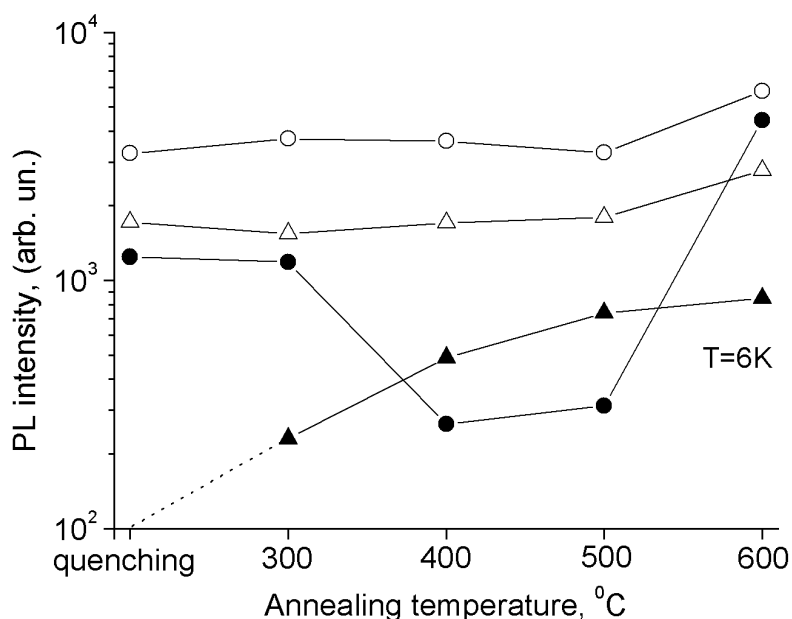


Рис. 4.3.2.6. Сравнение поведения интенсивностей линий D1 и D4 в течение изохронных отжигов закаленного образца:

- D1 и -▲- D4, образец с медью;
- D1 и -△- D4, после хлорного геттерирования.

Итак, в данном параграфе мы показали, что поведение спектра ДЛ в течение изохронных отжигов существенным образом зависит от термической обработки образцов до начала отжигов. В случае выдержки закаленного от высокой температуры образца в течение длительного времени при комнатной температуре мы наблюдали уменьшение интенсивности длинноволновых полос D1/D2 ДЛ. Последующая серия изохронных отжигов практически на всех этапах приводила к росту интенсивности всего спектра ДЛ. В то же время аналогичный отжиг тех же самых образцов сразу после закалки выявил существенное гашение полос D1/D2 в интервале температур 400⁰С - 500⁰С, при этом линия D4 демонстрировала монотонный рост на всех этапах отжига. Кроме того, мы показали, что такое поведение ДЛ однозначно связано с наличием меди в образцах и зависит от ее концентрации.

§4.4 Механизмы гашения медью дислокационной люминесценции в кремнии.

Как было показано в данной главе, наличие исследуемых концентраций меди в образцах кремния приводит к уменьшению интенсивности линий ДЛ. В связи с этим весьма важным представляется исследование механизмов такого гашения, что и будет являться основной целью данного параграфа. Наиболее очевидный и ожидаемый механизм гашения медью ДЛ связан с образованием преципитатов меди в объеме образца и, соответственно, уменьшением времени безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Эффективность преципитатов как центров рекомбинации хорошо известна в литературе [102-104] и продемонстрирована нами в §4.2 на примере поведения интенсивности экситонной люминесценции. Однако данный механизм существенен при относительно высоких концентрациях меди. В то же время результаты исследований, проведенных в двух последних параграфах, показывают, что существенное снижение интенсивности ДЛ возникает и при достаточно низком содержании металла в образце. Более того, гашение ДЛ может происходить даже во время хранения образца при комнатной температуре, что, как мы показали, связано с наличием в объеме кристалла растворенной меди.

Рассмотрим возможные механизмы такого влияния: с одной стороны, диффундирующие в решетке атомы меди могут захватываться на дислокации и впоследствии образовывать преципитаты. С другой стороны, может иметь место взаимодействие захваченных атомов меди с самими центрами ДЛ, приводящее к уменьшению их рекомбинационной активности.

В первом случае возникновение дополнительного канала рекомбинации в виде медных преципитатов на дислокации должно приводить к примерно одинаковому падению амплитуд всех линий ДЛ (эксперименты с уменьшением мощности накачки лазера показывают именно такой результат). Однако мы получили, что выдержка образца при T_{room} приводит к возрастанию линии D4 при одновременном гашении D1 и D2 (рис. 4.3.1.1). Кроме того, степень гашения линий D1 и D2 также различна, причем компонента 873 meV полосы D2 показывает наибольшую стабильность в результате выдержки образцов при T_{room} (рис. 4.3.1.4). Данную особенность линии можно наглядно продемонстрировать на образце n-типа, где D2 преимущественно состоит из одной компоненты 873 meV. Как показано на рис. 4.4.1, линия D2 не меняется в течение выдержки закаленного образца при T_{room} , в то время как амплитуда линии D1 уменьшилась.

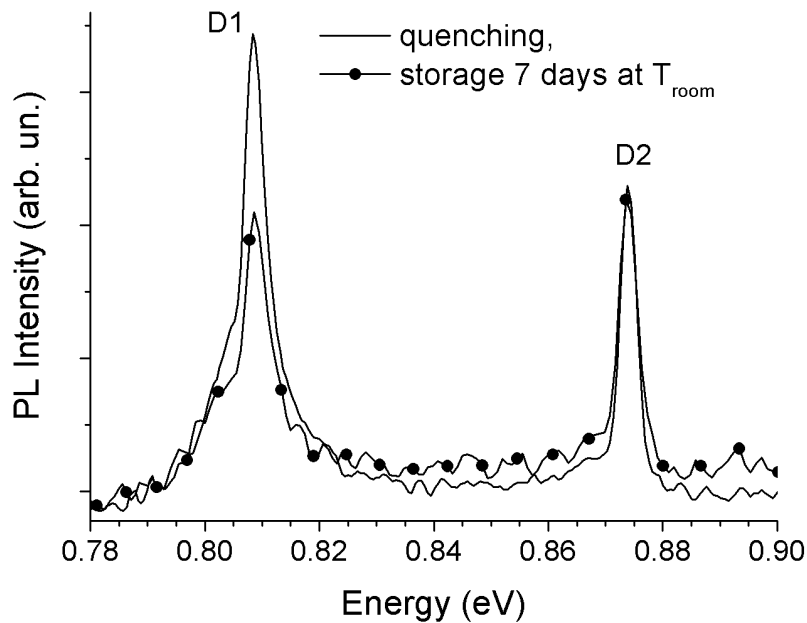


Рис.4.4.1. Результат выдержки при комнатной температуре закаленного от 900°C образца n-типа ($[P] = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) с содержанием меди $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Тем не менее, можно предположить, что гашение линии D1 ДЛ происходит в результате формирования преципитатов меди непосредственно на тех структурных дефектах дислокации, которые излучают данную линию. Чтобы выяснить, насколько вероятен данный процесс, мы провели микроскопические исследования образцов, охлажденных от температуры 900⁰С со скоростью ~ 2⁰С/сек. В условиях относительно медленного охлаждения атомы меди имели возможность собираться в преципитаты в наиболее выгодных для этого местах дислокационной линии, что подтверждается данными ПЭМ (рис.4.4.2).

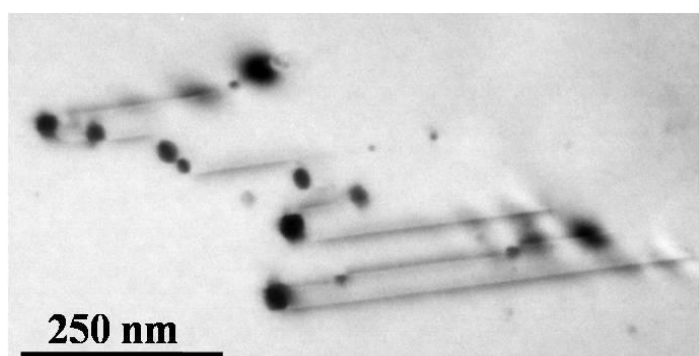


Рис.4.4.2. Изображения ПЭМ образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ после медленного охлаждения. Размер образовавшихся на дислокации преципитатов меди ~ 20-50 nm.

Рассмотрим теперь влияние этой процедуры на линию D1 для случаев максимального и минимального содержания меди в образце (рис. 4.4.3).

Как следует из приведенных данных, образцы с низкой скоростью охлаждения демонстрируют более интенсивную полосу D1, чем эти же образцы после закалки. При этом наблюдаемое различие существенно возрастает с увеличением концентрации меди. В то же время отношение амплитуды линии D1 исходного образца к ее амплитуде после медленного охлаждения практически не зависит от уровня легирования образцов медью, из чего следует вывод о пространственном разделении центров, ответственных за полосу D1 и точек преципитации меди.

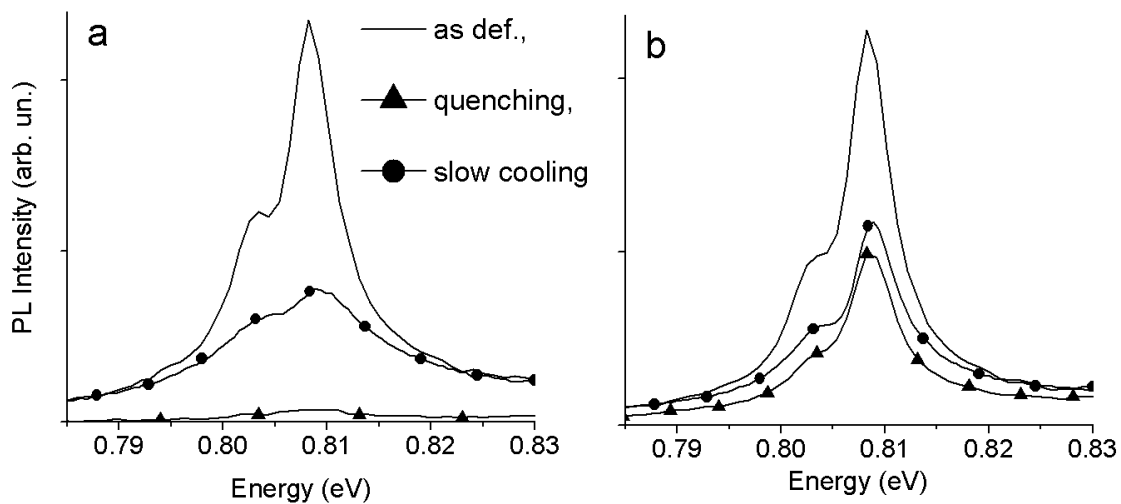


Рис.4.4.3. Изменение интенсивности линии D1 в зависимости от скорости охлаждения образца с содержанием меди $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (a) и $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (b). Для сравнения показана линия D1 этих же образцов до легирования медью.

Итак, мы получили, что в результате выдержки закаленных образцов при T_{room} наблюдается различие в степени гашения как между отдельными полосами ДЛ, так и между компонентами одной полосы. Кроме того, вероятность образования преципитатов меди на дефектах дислокационной линии, ответственных за полосу D1, крайне мала. Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что в результате выдержки закаленных образцов при T_{room} имеет место избирательное воздействие атомов меди на дислокационные центры свечения, приводящее к их частичной пассивации. При этом следует говорить о взаимодействии индивидуальных атомов меди с центрами ДЛ, так как именно растворенная медь подвижна при комнатной температуре.

В связи с тем, что растворенная в решетке кремния медь находится в пересыщенном состоянии (растворимость меди при T_{room} составляет меньше 1 атом/см³), атомы металла стремятся уйти из объема образца, чтобы понизить свободную энергию системы. При этом, диффундируя к различным

кристаллическим дефектам, таким как поверхность образца, дислокации и т.п., часть атомов меди взаимодействует с центрами ДЛ, что и приводит к пассивации последних. Этот процесс заканчивается, когда в решетке кремния не остается растворенной меди.

Оценивая эффективный коэффициент диффузии меди в кремнии при комнатной температуре из выражения, полученного в работе [108]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{3 \times 10^{-4} \times \exp(-2090/T)}{1 + 2.584 \times 10^{-20} \times \exp(4990/T) \times (N_a/T)} \text{ см}^2/\text{с}$$

где N_a – концентрация бора в кремнии (в нашем случае), получим значение $\sim 2 \times 10^{-8}$ см²/с.

Значит, за время выдержки закаленного образца в течение недели атомы меди успевают пройти всю толщину образца. Это объясняет тот факт, что последующие изохронные отжиги выдержанных при T_{room} образцов не приводят к дальнейшему гашению полос D1/D2, так как к этому моменту процесс пассивации уже завершен.

Другая ситуация складывается, если отжиги проводятся сразу после закалки образцов, когда некоторая часть меди находится в растворенном виде. В этом случае на начальных этапах отжигов (в наших экспериментах это 400⁰С - 500⁰С) можно ожидать гашения ДЛ, вызванного пассивацией атомами меди соответствующих дислокационных центров излучения. При этом существенное возрастание интенсивности полос D1/D2 после 600⁰С отжига, наблюдаемое нами во всех случаях (рис.4.3.2.1, 4.3.2.4), может быть интерпретировано как “отрыв” и уход атомов меди от соответствующих центров. Появление в этом случае медной люминесценции, означающее образование в кристалле комплексов из нескольких атомов меди [99], также свидетельствует в пользу этой интерпретации.

Важно заметить, что и в случае выдержки закаленного образца при T_{room} и в случае его отжига сразу после закалки мы наблюдаем гашение

длинноволновых линий D1/D2 ДЛ, в то время как линия D4 никакого гашения не демонстрирует. Наоборот, как мы видели на рис. 4.3.2.6, ее интенсивность монотонно растет в течение всех отжигов. Рассматривая такое отличие в поведении линий ДЛ, необходимо помнить, что они имеют различную природу: в то время как линия D4 есть результат рекомбинации избыточных носителей в деформационном потенциале прямолинейного сегмента 60° дислокации, полосы D1/D2 вызваны рекомбинацией в некоторых структурных дефектах на дислокационной линии. При закалке образцов часть меди оказывается захваченной на дислокации, что приводит к низкой интенсивности линии D4. При последующих отжигах медь может диффундировать вдоль дислокационной линии, собираясь в преципитаты. Таким образом, при отжигах происходит постепенное очищение дислокации от захваченной при закалке меди путем ее локализации в определенных местах дислокационной линии, что и приводит к наблюдаемому росту интенсивности линии D4.

Итак, в данном параграфе мы показали, что существуют два основных механизма гашения ДЛ примесью меди. Первый из них связан с образованием преципитатов меди в объеме образца и, соответственно уменьшением времени безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей. Данный механизм существенен при относительно высоких концентрациях меди. Второй механизм связан с влиянием растворенной меди на центры D1/D2 ДЛ, что приводит к снижению интенсивности соответствующих линий. Предположительно, происходит взаимодействие индивидуальных атомов меди с глубокими дислокационными центрами D1/D2, в результате чего пассивируется рекомбинационная активность этих центров. Вклад данного механизма определяется концентрацией растворенных атомов меди. Особенностью этого механизма является значительная эффективность при малых концентрациях меди.

Выводы к главе 4.

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено детальное исследование влияния различной концентрации меди на спектр дислокационной люминесценции в кремнии. Показано, что с увеличением содержания данного металла в образце увеличивается степень гашения всего спектра ДЛ. При этом в длинноволновой области ДЛ наиболее сложное влияние медь оказывает на полосу D2, что заключается как в более сильном гашении ее интенсивности, так и в различном влиянии металла на компоненты этой полосы.

2. Показано, что существуют два основных механизма гашения ДЛ примесью меди:

- Первый из них связан с образованием преципитатов меди в объеме образца и, соответственно уменьшением времени безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей. Это приводит к гашению как всей ДЛ, так и краевой экситонной люминесценции. Данный механизм существенен при относительно высоких концентрациях меди.

- Второй механизм связан с взаимодействием индивидуальных атомов меди с глубокими дислокационными центрами D1/D2, в результате которого, предположительно, пассивируется рекомбинационная активность этих центров. Вклад этого механизма определяется концентрацией растворенных атомов меди и может иметь место даже при комнатной температуре. Особенностью данного механизма является значительная эффективность при малых концентрациях меди.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРЕМНИИ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ.

Как известно, электрические свойства кремния в значительной степени определяются содержащимися в нем донорными или акцепторными примесями. При этом дислокации, являясь многоуровневыми центрами, могут существенно менять свое состояние в зависимости от заряда, захваченного на дислокацию, что, предположительно, может оказать определенное влияние и на центры дислокационного излучения. Как мы показали в обзоре, данный вопрос в литературе изучен явно недостаточно, детальные исследования ДЛ в образцах с различным типом проводимости отсутствуют. Имеющиеся к началу данной работы литературные сведения можно сформулировать следующим образом:

- 1) Спектры ДЛ в образцах кремния р- и n-типа имеют одни и те же основные особенности и положение линий ДЛ не зависит как от типа проводимости образца, так и от химической природы легирующей примеси.
- 2) Электрически активные примеси в кремнии оказывают существенное влияние на интенсивность ДЛ только при концентрациях $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причем интенсивность длинноволновых линий Д1 и Д2 с ростом концентрации примеси падает быстрее по сравнению с Д4/Д3. При этом гашение интенсивности ДЛ для случая примеси фосфора сильнее, чем для примеси бора.

В то же время практически нет сведений о возможных механизмах такого влияния. Неизвестно, зависит ли степень гашения ДЛ только от типа примеси или имеет значение и химическая природа примесного атома. Отметим также, что все данные по ФЛ образцов, легированных бором или фосфором, приводятся для низких температур (как правило для $T=4.2\text{K}$),

когда носители заряда выморожены на атомах примеси и кристалл является диэлектриком. Поэтому данные о влиянии этих примесей на спектры ДЛ при более высоких температурах, когда начинается ионизация примесей, в литературе также отсутствуют.

Поэтому, с одной стороны, исследование особенностей дислокационной люминесценции в кремнии с различным типом проводимости является весьма важной и интересной фундаментальной задачей, которая может внести определенный вклад в понимание природы излучающих центров. С другой стороны, для практического использования ДЛ необходимо понимать степень и механизмы влияния на нее легирующих примесей, широко применяемых в производстве для придания кремнию определенных электрических свойств.

В связи с вышесказанным, данная глава посвящена исследованию особенностей дислокационной люминесценции в кремнии, содержащем различные концентрации как донорных (P, As, Sb, Bi), так и акцепторной (В) примесей. Подробная информация о концентрациях перечисленных примесей была приведена нами ранее в главе 2.

§5.1. Влияние типа примеси и уровня легирования на интенсивность и структуру спектра ДФЛ.

Рассмотрим сначала образцы, содержащие различные концентрации донорной примеси. На рисунке 5.1.1 показан пример зависимости спектра ДЛ от уровня легирования образца фосфором. Основной особенностью спектров является относительное уменьшение интенсивности полос D1/D2 с увеличением концентрации фосфора, в то время как интенсивность полосы D4 в значительно меньшей степени зависит от содержания P в рассматриваемом диапазоне легирования.

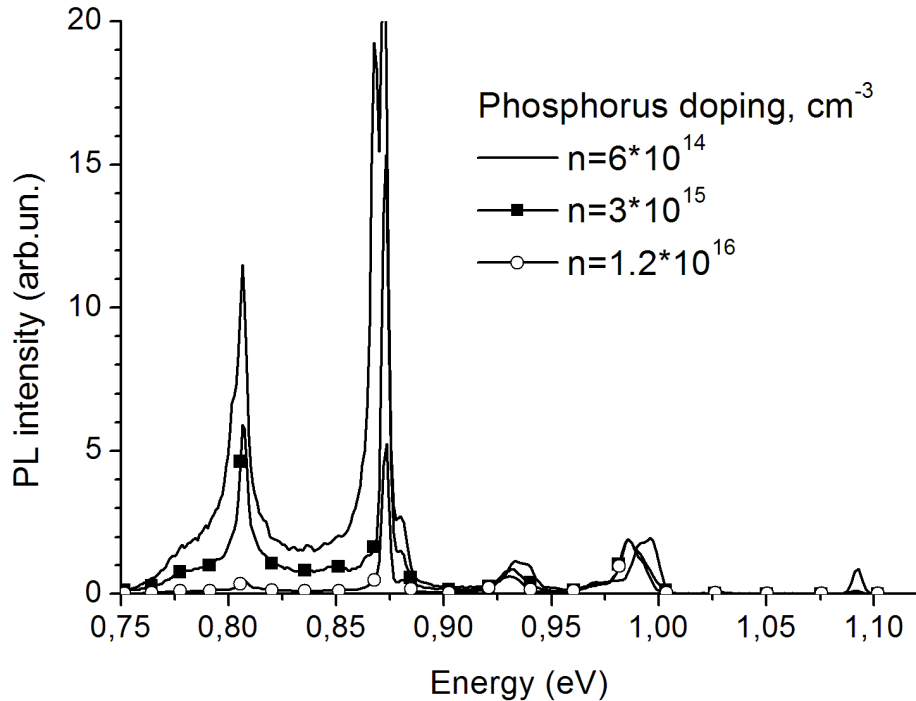


Рисунок 5.1.1. Спектры ДФЛ образцов с различным уровнем легирования фосфором. Спектры нормированы на интенсивность линии D4.

Данный результат хорошо согласуется с более ранними работами [9, 60], в которых наблюдалось сильное гашение интенсивности полос D1/D2 при концентрациях $P \geq 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при этом слабые по интенсивности линии D4 и D3 наблюдались даже при концентрации доноров порядка 10^{19} см^{-3} [9]. Как видно из рис. 5.1.1, при низком уровне легирования фосфором эффект гашения сильнее выражен для полосы D1.

Аналогичный эффект наблюдается и для других донорных примесей (As, Sb, Bi). В качестве примера на рисунке 5.1.2 приведен набор спектров ДЛ для образцов с различным уровнем легирования Sb.

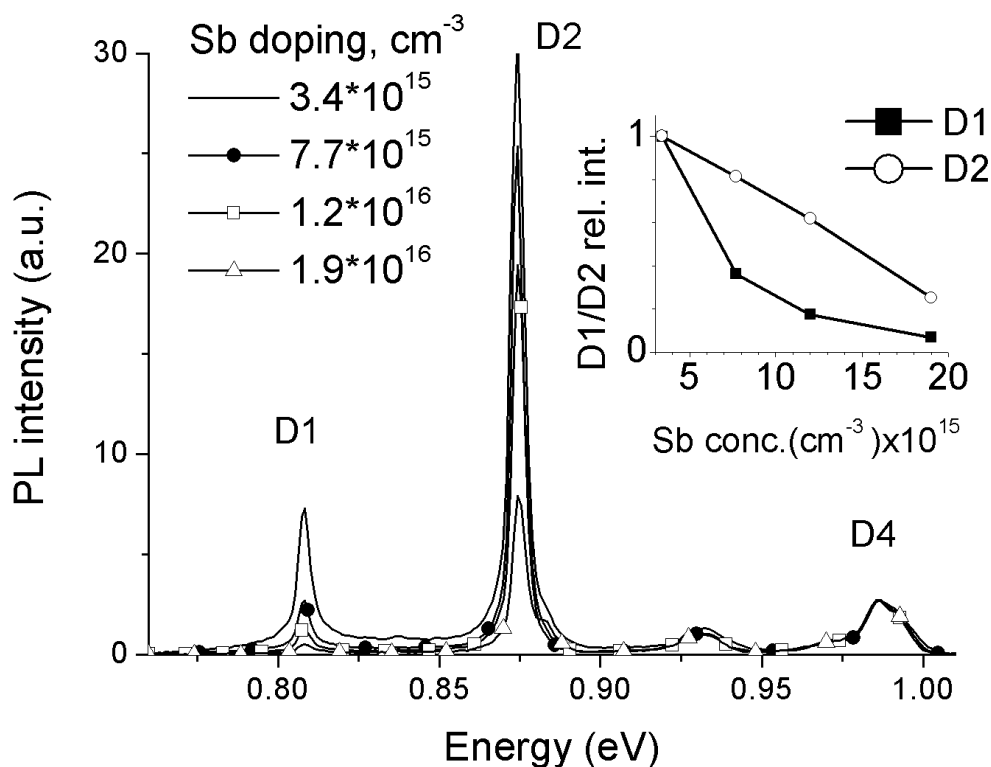


Рисунок 5.1.2. Спектры ДФЛ образцов с различным уровнем легирования сурьмой. Спектры нормированы на интенсивность линии D4. На вставке показана зависимость относительной интенсивности полос D1 и D2 от концентрации Sb.

Из сравнения рисунков 5.1.1 и 5.1.2 следует, что гашение полос D1/D2 ДЛ не зависит от химической природы донорной примеси. Несмотря на большое различие в атомных радиусах P и Sb, их влияние на спектр ДЛ подобно друг другу. Это говорит о том, что определяющую роль в величине гашения полос D1/D2 играет не вид, а концентрация донорной примеси. На вставке к рис. 5.1.2 показана зависимость относительной интенсивности полос D1 и D2 от концентрации Sb в образце. Видно, что их реакция на увеличение уровня легирования различна: в то время как поведение D2 можно описать линейной

зависимостью, гашение полосы D1 имеет обратно пропорциональную зависимость от концентрации Sb.

Дальнейшее увеличение уровня легирования донорами приводит к полному гашению длинноволновой ДЛ (рис. 5.1.3).

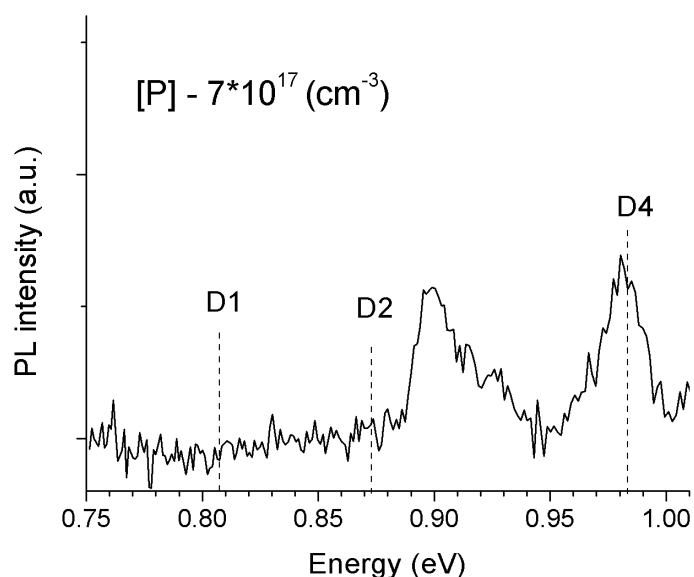


Рисунок 5.1.3. Спектр ДФЛ образца с концентрацией фосфора $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаются слабые по интенсивности полосы D4/D3, в то время как длинноволновые D1/D2 полностью отсутствуют.

Чтобы выяснить влияние типа легирующей примеси на наблюдаемый эффект, мы деформировали образец Fz Si с концентрацией бора $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в условиях, идентичных деформации образцов n-типа. На рисунке 5.1.4 приведены спектры образцов n- и p- типов, измеренных при 6К. Несмотря на идентичность процедуры подготовки образцов, плотность дислокаций в образце p-типа вдвое меньше, чем в образце n-типа. Тем не менее, хорошо видно, что эффект избирательного гашения полос D1/D2 в образце с бором меньше, чем в образце с фосфором. Это следует из сравнения относительной интенсивности полос D1 и D4 в обоих образцах.

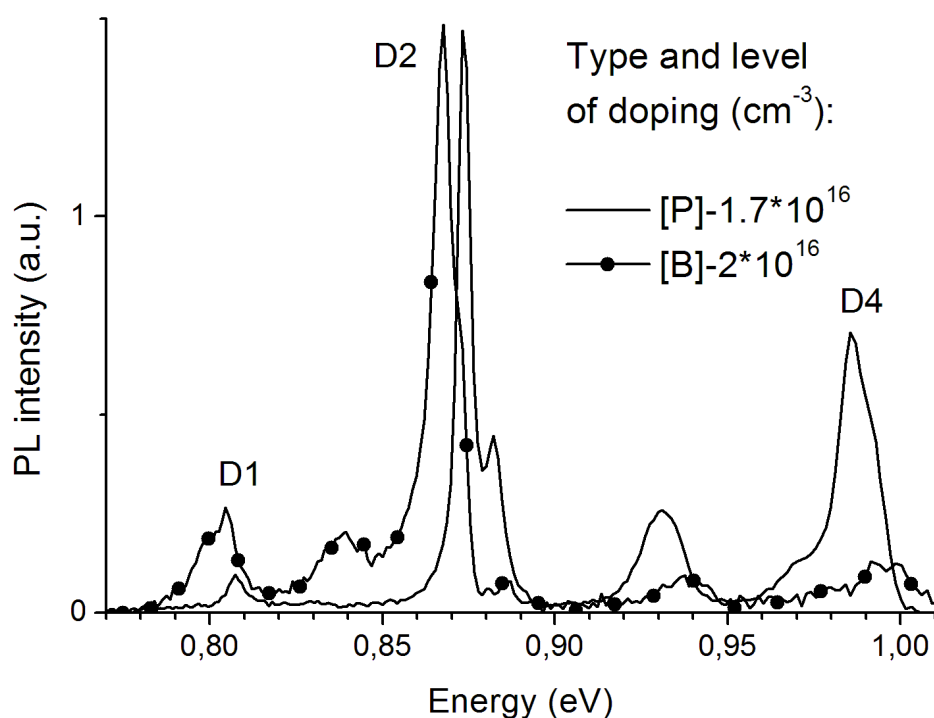


Рисунок 5.1.4. Спектры ДФЛ образцов с различным типом проводимости. Плотность дислокаций в образце р-типа вдвое меньше, чем в образце n-типа.

Другой важной особенностью спектров ДЛ образцов n-типа является различное влияние доноров на низко- и высокоэнергетические компоненты тонкой структуры полос D1/D2 (рис. 5.1.5). Как видно из рисунка, низкоэнергетические линии с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2) исчезают при уровне легирования $\geq 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Аналогичный эффект наблюдается и для случая легирования образца примесью сурьмы (рис. 5.1.2) с той лишь разницей, что самой низкой концентрации Sb $3.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ уже достаточно для гашения низкоэнергетических компонент, в связи с чем во всем диапазоне легирования мы наблюдаем только высокоэнергетические компоненты полос D1/D2.

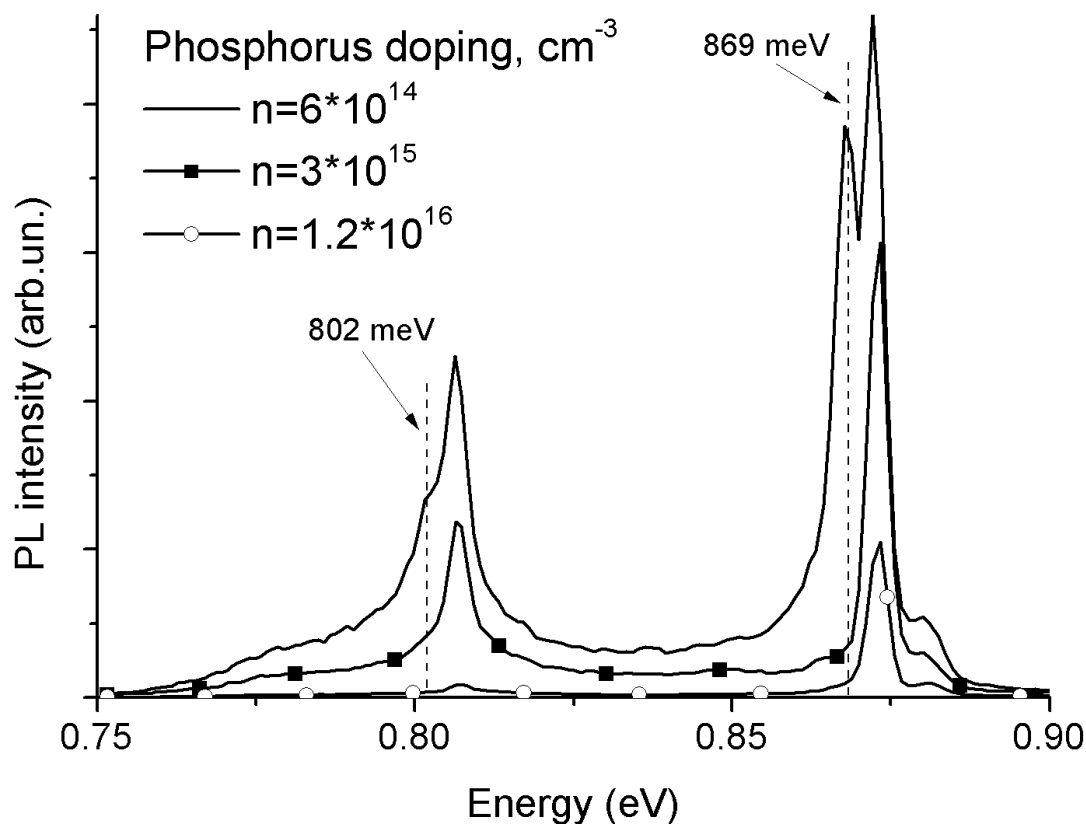


Рисунок 5.1.5. Длинноволновая часть спектров, приведенных на рис. 5.1.1. Видно, что только высокоэнергетические компоненты полос D1/D2 остаются в случае высокого уровня легирования фосфором.

Совершенно иная ситуация наблюдается в образцах р-типа: при легировании бором в основном наблюдаются низкоэнергетические компоненты полос D1/D2 (рис. 5.1.4). В дополнение к этому, в образцах р-типа, по сравнению с n-типом, регистрируется незначительный (около 1 мэВ) сдвиг в длинноволновую область полос D1/D2. Следует также заметить, что поведение полосы D4, в смысле сдвига, прямо противоположно поведению полос D1/D2 (рис. 5.1.4). Как можно видеть из рисунка, в образцах с близким

уровнем легирования наблюдается «синий» сдвиг D4 в образце p-типа по сравнению с образцом n-типа.

Таким образом, в данном параграфе мы показали, что с увеличением концентрации донорной примеси происходит относительное уменьшение интенсивности полос D1/D2, в то время как интенсивность полосы D4 в значительно меньшей степени зависит от содержания доноров в рассматриваемом диапазоне легирования. Наблюдаемое гашение полос D1/D2 не зависит от химической природы донорной примеси.

В образцах n-типа обнаружено различное влияние доноров на компоненты тонкой структуры полос D1/D2: низкоэнергетические линии с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2) исчезают при уровне легирования донорами $\geq 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Показано также, что тип проводимости образца влияет и на спектральное положение линий ДЛ: в образцах p-типа максимумы полос D1/D2 сдвинуты по сравнению с n-типом в длинноволновую область, в то время как линия D4, наоборот, смещена в коротковолновую область.

§5.2. Температурное поведение линий ДЛ в образцах с различным типом и уровнем легирования.

Рассмотрим теперь температурное поведение полос ДЛ в образцах с различным типом и уровнем легирования. Во всех типах образцов (как с донорной, так и с акцепторной примесью) положение максимума полосы D4 испытывает синий сдвиг в температурном интервале 4 – 50К независимо от уровня легирования.

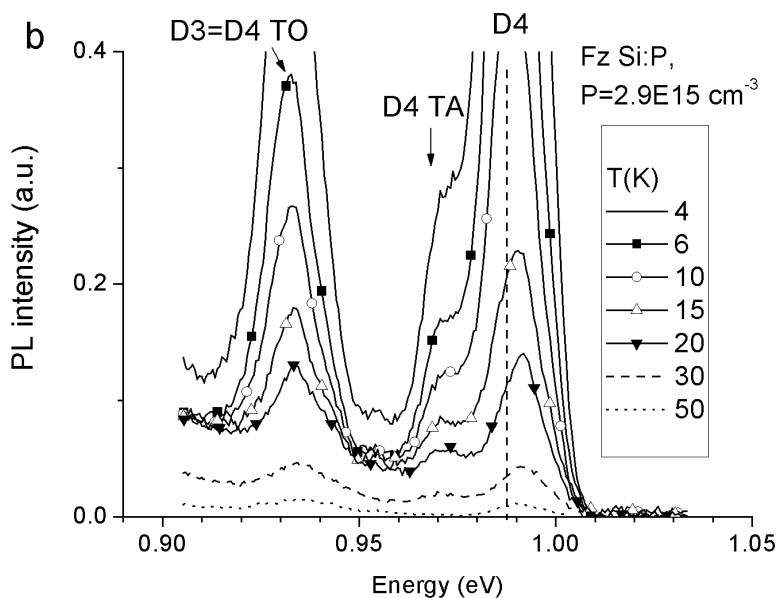
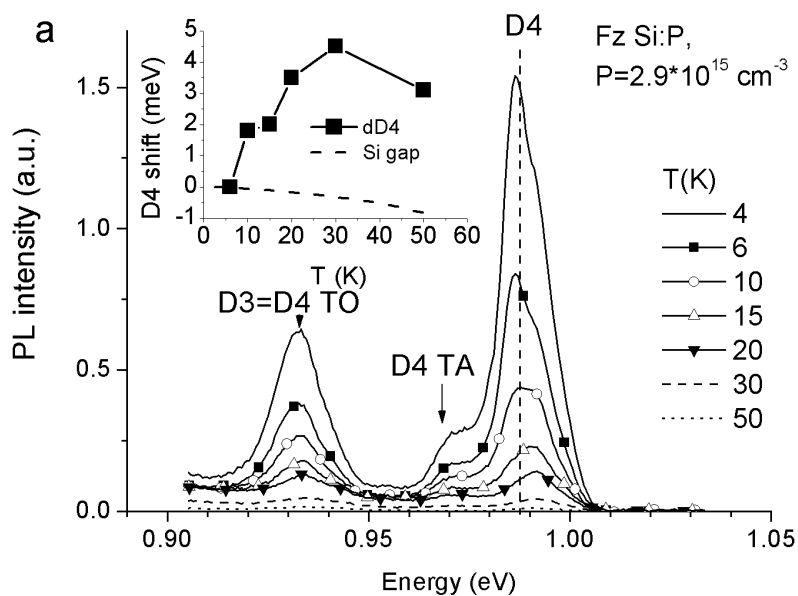


Рисунок 5.2.1 (a, b). Температурная зависимость полосы D4 для образца Fz Si с концентрацией $P = 2.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. На вставке к верхнему рисунку показан относительный сдвиг D4 вместе с температурным изменением ширины запрещенной зоны Si. Вид спектра при высокой температуре подробно показан на нижнем рисунке.

Рисунки 5.2.1 (a, b) показывают зависимость спектров ДЛ в области полос D4/D3 от температуры. На вставке к рисунку 5.2.1a приведен относительный сдвиг D4 вместе с температурным изменением ширины запрещенной зоны Si. Из приведенных рисунков видно, что полоса D4 участвует в двух противоположных сдвигах: синий сдвиг, природа которого будет обсуждаться позже и красный сдвиг, связанный с температурным изменением ширины запрещенной зоны Si. При температурах выше 30К красный сдвиг преобладает над синим, и полоса D4 следует за изменением запрещенной зоны кремния. Первое упоминание о синем сдвиге полосы D4 с температурой сообщалось ранее Фукатсу и др. [90], но никаких объяснений данного эффекта авторы не привели.

В противоположность линии D4, температурная зависимость положения максимумов полос D1/D2 чувствительна как к уровню легирования, так и к типу примеси. На рисунке 5.2.2 показана температурная зависимость длинноволновой части спектра ДЛ в образце с содержанием фосфора $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Как следует из рисунка, с повышением температуры образца происходит сдвиг полос D1/D2 в сторону меньших энергий. Такое поведение полос люминесценции связано с уменьшением ширины запрещенной зоны (E_g) кремния с повышением температуры. Последнее подтверждается температурным ходом зависимостей, приведенных на вставке к рисунку, из которых видно, что сдвиг максимума D1 удовлетворительно коррелирует с изменением ширины E_g .

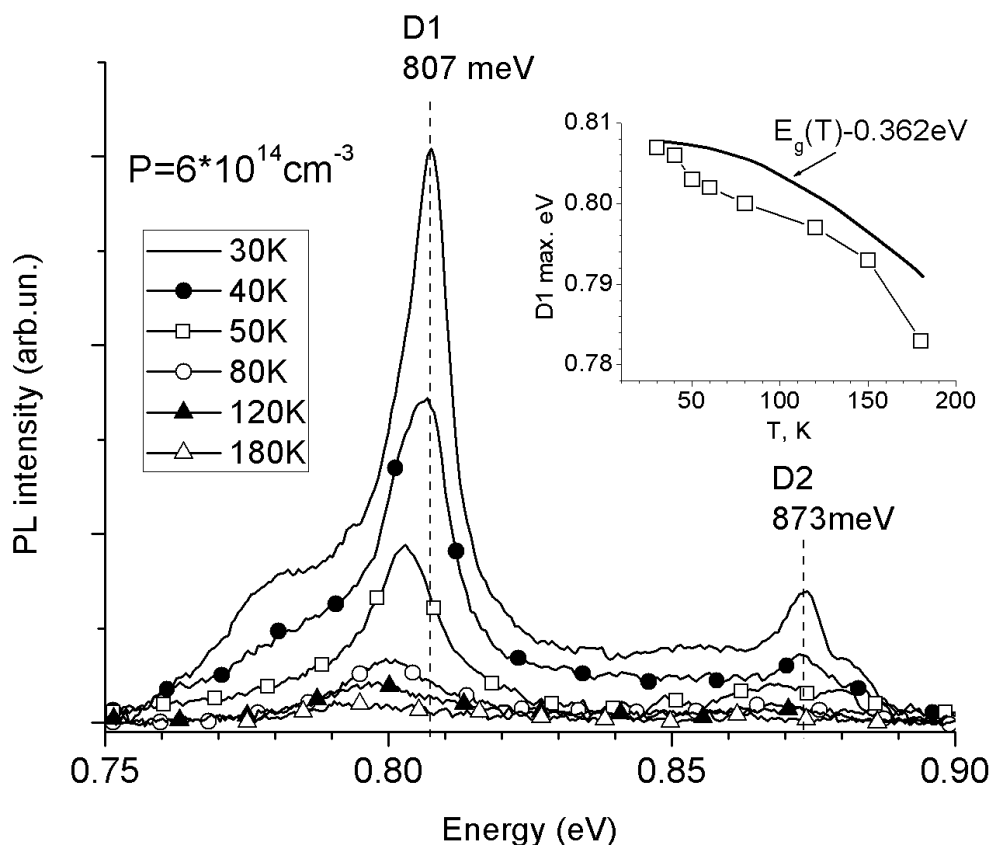


Рисунок 5.2.2. Температурная зависимость положения полос D1/D2 в образце с содержанием фосфора $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. На вставке приведено сопоставление величины температурного сдвига максимума линии D1 и изменения ширины E_g кремния.

Однако характер температурного сдвига максимумов длинноволновых полос ДЛ начинает меняться при повышении уровня легирования образца фосфором. Как показано на рисунке 5.2.3, в образце с содержанием фосфора $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ полосы D1/D2 сначала сдвигаются в высокоэнергетическую сторону, а при дальнейшем увеличении температуры полосы начинают двигаться в низкоэнергетическую сторону, примерно следуя за сужением запрещенной зоны.

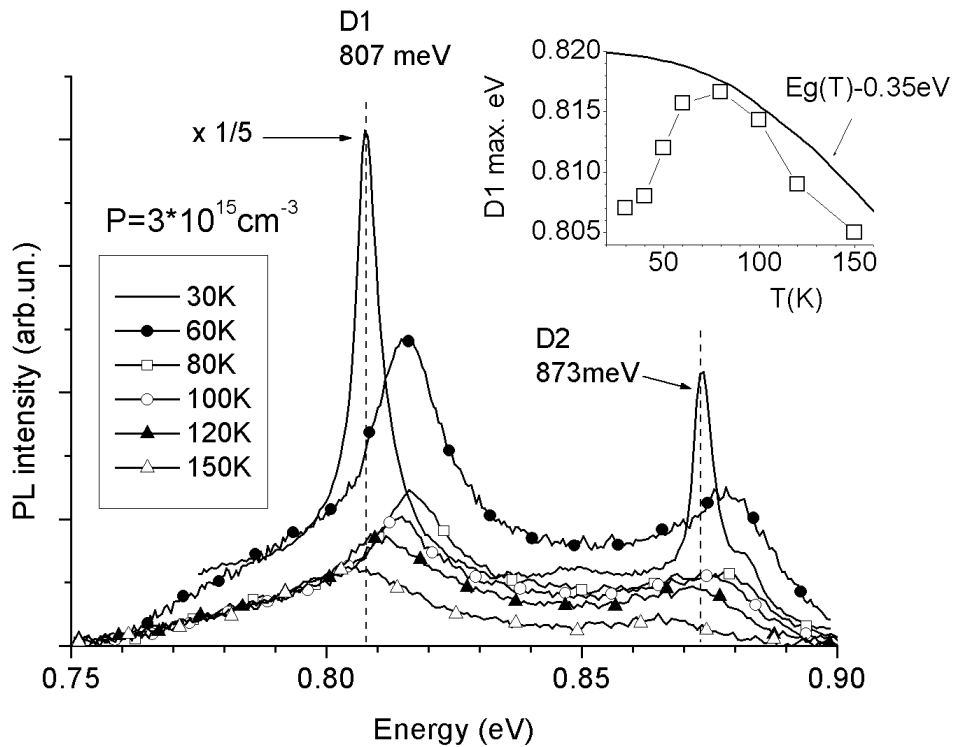


Рисунок 5.2.3. Температурная зависимость положения полос D1/D2 в образце с содержанием фосфора $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. На вставке приведено сопоставление величины температурного сдвига максимума линии D1 и изменения ширины E_g кремния.

На рисунке 5.2.4 приведены обобщенные данные для образцов с различным уровнем легирования фосфором. Во всех случаях энергия пика полос D1/D2 получена из подгонки соответствующего пика гауссианом. Как следует из рисунка, при уровне легирования фосфором $\geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ полосы D1/D2 начинают сдвигаться в высокоэнергетическую сторону до максимального значения при некоторой температуре, которая зависит от полосы и уровня легирования и находится в диапазоне 50 – 100К.

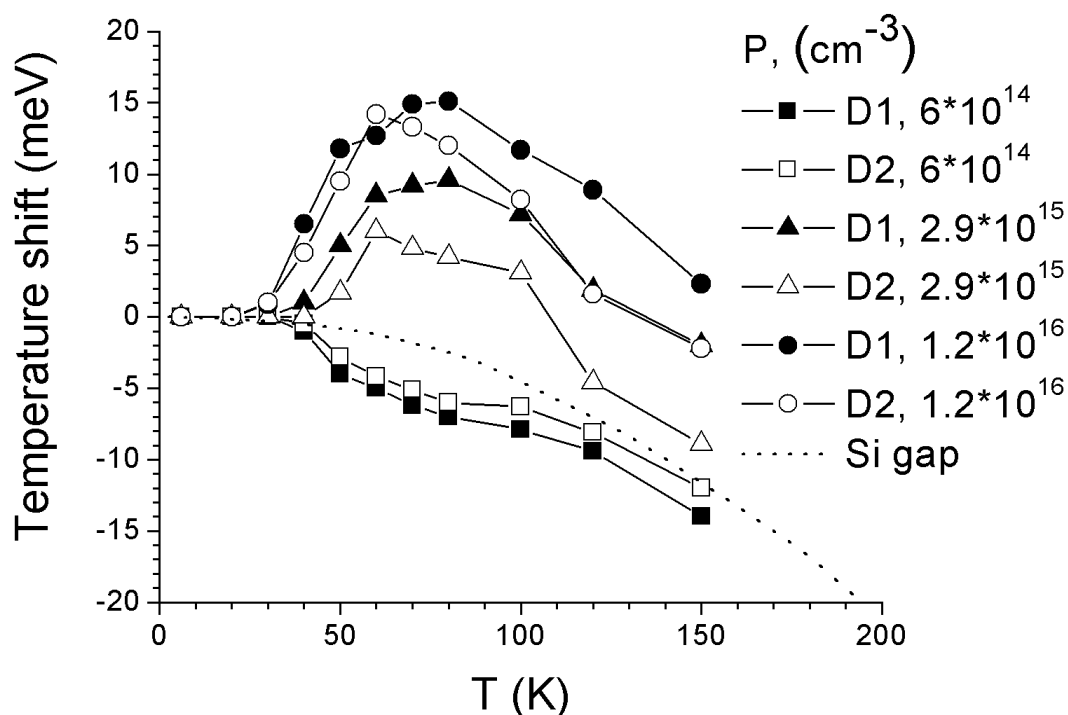


Рисунок 5.2.4. Температурная зависимость величины сдвига полос D1/D2 для образцов с различным уровнем легирования фосфором (указано на рис.). Пунктирная кривая соответствует температурному изменению ширины запрещенной зоны. За нулевую позицию взято положение линий при низкой температуре.

Отметим также, что концентрация доноров влияет не только на направление сдвига длинноволновых полос D1/D2, но и на его величину, которая возрастает с увеличением содержания фосфора в образце.

Последний факт проиллюстрирован также на рисунке 5.2.5, где приведены спектры ДФЛ образцов с различными концентрациями фосфора ($6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при температуре 60К.

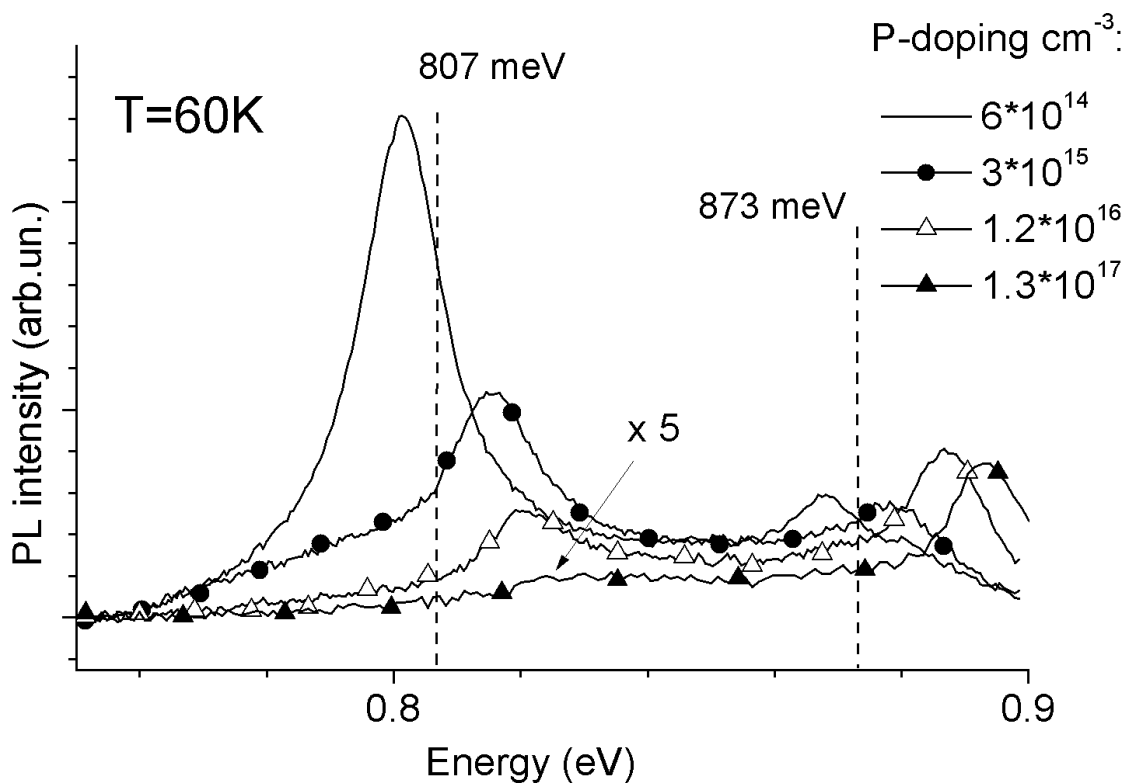


Рисунок 5.2.5. Спектры ДФЛ образцов с концентрациями фосфора $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре 60К. Для возможности сравнения в одной шкале интенсивность спектра образца с содержанием фосфора $1.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ увеличена в 5 раз.

Как было сказано выше, при более высоких уровнях легирования фосфором интенсивности полос D1/D2 быстро уменьшаются, что сильно затрудняет измерение величины их температурного сдвига. Тем не менее, следует заметить, что тенденция сдвига в высокоэнергетическую сторону полос D1/D2 в образцах n-типа с более высоким уровнем легирования сохраняется (рис. 5.2.5).

Исследования спектров ДЛ образцов, легированных такими донорными примесями, как сурьма, мышьяк и висмут, показали те же основные особенности температурного поведения полос ДЛ, что и образцы, содержащие фосфор, т.е. в них также наблюдался сдвиг полос D1/D2 в высокоэнергетическую сторону при уровне легирования донорами $\geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, величина которого увеличивалась с ростом концентрации примеси. Однако были обнаружены и принципиальные отличия, связанные с видом примеси. Для примера на рис 5.2.6 показана температурная зависимость положения максимума полосы D1 (для полосы D2 зависимость аналогична) образцов с различным видом донорной примеси, но с близким уровнем легирования.

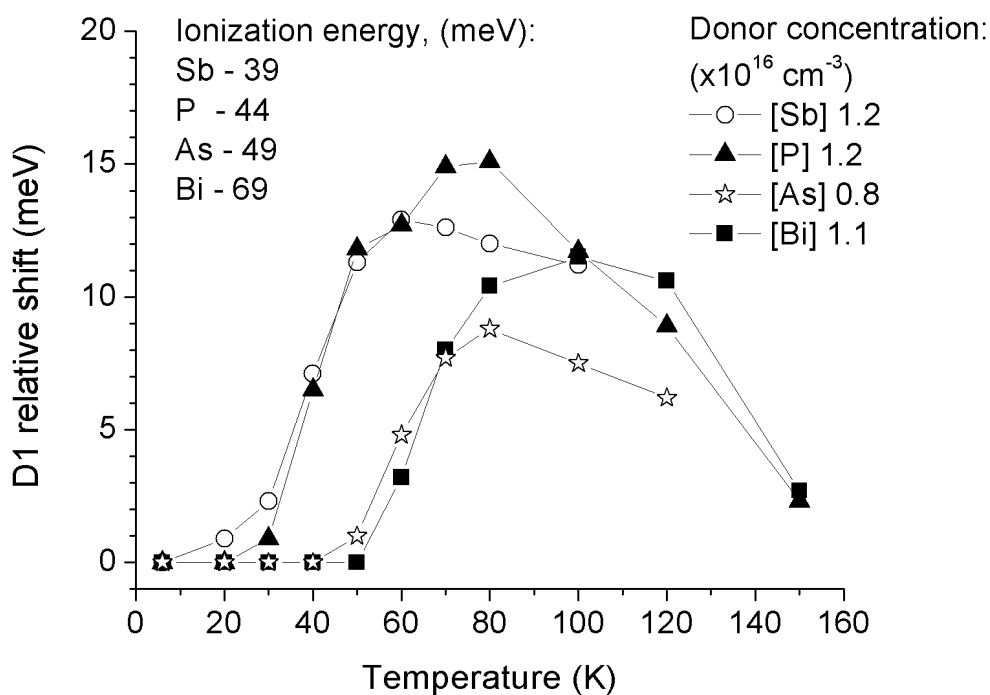


Рисунок 5.2.6. Сравнение температурного сдвига максимума линии D1 в образцах с близким уровнем легирования различными донорными примесями. На рисунке также указана энергия ионизации данных примесей.

Из приведенного рисунка видно, что существует явная зависимость начала сдвига в высокоэнергетическую сторону полосы D1 от энергии ионизации донорной примеси (приведена на рисунке). Коротковолновый сдвиг D1 раньше всего (уже при 20К) начинается в образцах, легированных сурьмой (энергия ионизации – 39 мэВ), и только при 60К начинается в образцах с висмутом (энергия ионизации - 69 мэВ). Во всех образцах сдвиг полосы D1 достигает максимума при некоторой определенной температуре, которая, как видно из рисунка, также определяется энергией ионизации донорной примеси и увеличивается с ростом последней.

Сравнение двух образцов с одинаковым уровнем легирования, но с различным типом проводимости показывает, что температурный сдвиг в синюю область полос D1/D2 наблюдается только для образцов n-типа (рис.5.2.7). При этом, как уже отмечалось выше, полоса D4 испытывает сдвиг в коротковолновую область вне зависимости от типа проводимости образца.

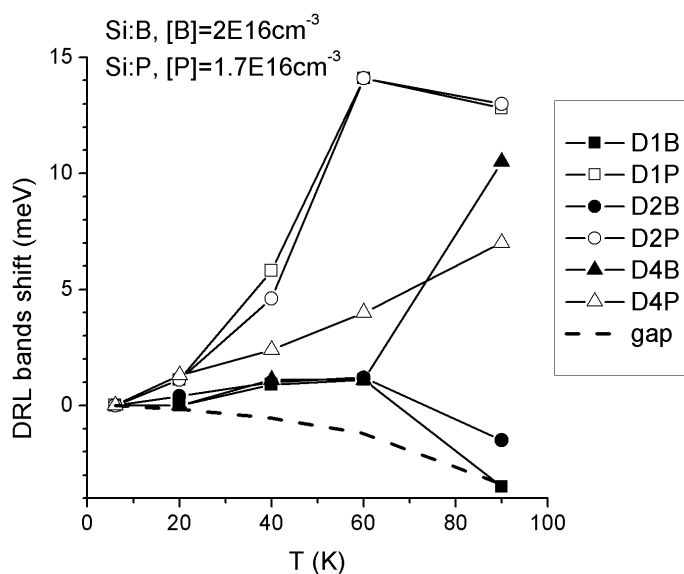


Рисунок 5.2.7. Сравнение величины температурного сдвига полос ДЛ в образцах n- и p- типа. Уровни легирования образцов очень близки и составляют $1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для n-типа и $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для p-типа.

Таким образом, в данном параграфе мы рассмотрели температурное поведение полос ДЛ в образцах с различным типом и уровнем легирования. Во всех типах образцов (как с донорной, так и с акцепторной примесью) положение максимума полосы D4 испытывает синий сдвиг в температурном интервале 4 – 50К независимо от уровня легирования.

Показано, что при повышении температуры образца происходит аномальный сдвиг полос D1/D2 в высокоэнергетическую сторону при уровне легирования донорами $\geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Обнаружена корреляция начала сдвига с энергией ионизации донора. Показано также, что величина наблюдаемого сдвига увеличивается с ростом концентрации примеси. В образцах p-типа данный эффект не обнаружен.

§5.3. Интерпретация экспериментальных результатов, представленных в главе 5.

Как мы увидели в предыдущем параграфе, положение максимума полосы D4 испытывает синий сдвиг в температурном интервале 4 – 50К независимо от типа и уровня легирования образца примесями. Рассмотрим одно из возможных объяснений данного эффекта. К настоящему времени можно считать установленным, что линия D4 соответствует прямой рекомбинацией электронов и дырок, захваченных одномерными дислокационными зонами. На рисунке 5.3.1 схематически представлен изгиб зон в упругом поле дислокации и оптический переход, ответственный за линию D4 в спектре ДЛ. Отметим, что переход, показанный стрелкой, соответствует случаю низких температур (вблизи $T=0$), т.е. происходит рекомбинация электрона и дырки, находящихся в состояниях с наименьшей энергией. По мере повышения температуры образца происходит возбуждение носителей заряда на более высокие энергетические состояния

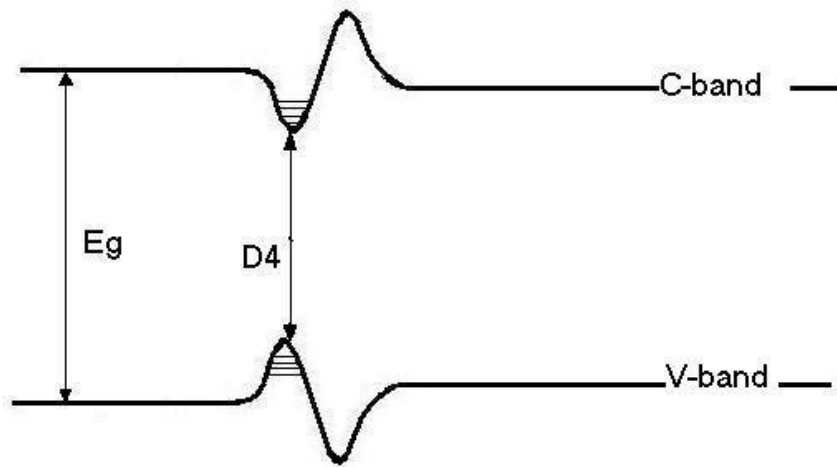


Рисунок 5.3.1. Схематическое изображение изгиба зон, вызванного упругим полем дислокации. Стрелкой показан переход, соответствующий линии D4 дислокационной люминесценции.

(изображены на рисунке). Это приведет к увеличению энергии оптического перехода, и, как следствие, к коротковолновому сдвигу линии D4 в спектре люминесценции.

Вопрос о причине смещения полос D1/D2 в высокоэнергетическую сторону более сложен. Это связано с тем, что к настоящему времени природа излучательных центров, ответственных за эти линии люминесценции, так до конца и не ясна. Тем не менее, принимая во внимание тот факт, что температурный диапазон для синего сдвига полос D1/D2 совпадает с эффективной ионизацией химических доноров, мы можем предположить, что электроны, освобожденные с доноров, каким-либо образом меняют энергию оптических переходов.

Рассмотрим в первом приближении простую модель дислокации как заряженной нити с ридовским цилиндром радиуса R . При низкой температуре ионизированы только доноры, находящиеся внутри цилиндра. Отношение между концентрацией доноров n_d и R следующее [109]:

$$\pi R^2 n_d = \frac{f}{a},$$

где a есть период решетки вдоль оси дислокации и f – коэффициент заполнения.

Кулоновский потенциал вокруг дислокации будет $\varphi(r) = \frac{ef}{\varepsilon a} [2 \ln \frac{R}{r} - (1 - \frac{r^2}{R^2})]$,

Данное уравнение записано для случая, когда в широком диапазоне расстояний $0 < r \leq R$ от оси дислокации имеет место неравенство $e\varphi/T \gg 1$ и указанная область $r \leq R$ удовлетворяет требованию $R \gg r_D$, где r_D есть дебаевская длина экранирования, $r_D^2 = \varepsilon T / 4\pi e^2 n_d$.

Очевидно, что условие $R \gg r_D$ выполнимо при низкой температуре, когда концентрация свободных электронов $n_e \ll n_d$. Если мы предположим, что излучательная рекомбинация, соответствующая полосам D1/D2, происходит между локализованными электронными состояниями около зоны проводимости и неким глубоким состоянием в дислокационном ядре (рис. 5.3.2), мы должны положить эти состояния в области кулоновского потенциала дислокации.

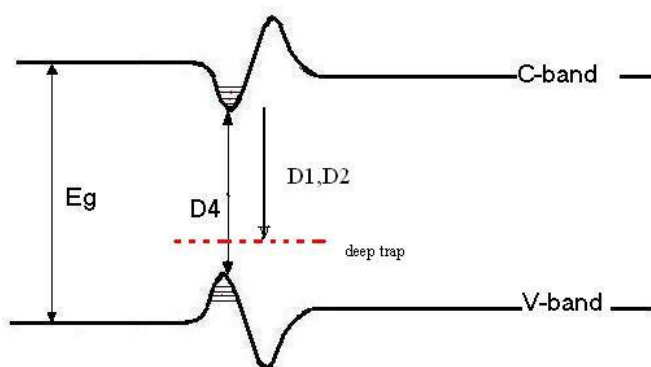


Рисунок 5.3.2. Схематическое изображение оптических переходов, соответствующих линиям спектра ДЛ.

Мы не можем определить конкретную природу верхних состояний, тем не менее, вполне очевидно, что любое изменение кулоновского потенциала будет вызывать возмущение в положении верхних состояний. Здесь следует подчеркнуть, что мы говорим не о максимальной величине потенциала, который участвует в подъеме глубоких состояний на дислокации относительно уровня Ферми [12], а о форме потенциала, который важен для мелких состояний. Отношение между ридовским радиусом и дебаевской длиной экранирования есть

$$\frac{R^2}{r_D^2} = \frac{4e^2 f}{\varepsilon a} \times \frac{n_e}{n_D kT} = \frac{4e^2 f}{\varepsilon a} \times \frac{N_c \exp(-\frac{E_c - E_d / 2}{kT})}{n_D kT}$$

где N_c есть эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_D - энергия ионизации доноров. Здесь предполагается, что концентрация доноров не очень высока (в зоне проводимости нет вырождения).

Итак, можно видеть, что увеличение температуры с 5К до 50К может изменить механизм экранирования с чисто ридовского на смешанный механизм Рида-Дебая. При качественном рассмотрении это означает уменьшение ширины кулоновского потенциала и как следствие сдвиг вверх мелких состояний. Мы предлагаем этот механизм как одно из возможных объяснений сдвига в синюю область полос люминесценции D1/D2 с повышением температуры образца.

Тот факт, что температурное поведение полос D4 и D1/D2 в одном и том же образце различно, предполагает, что модель дислокации как заряженной нити не может быть применима для всей дислокационной линии. В то же время различное поведение полос D4 и D1/D2 является дополнительным подтверждением различных типов переходов в этих двух случаях. Первоначальный сдвиг в синюю область полосы D4 независимо от

типа и уровня легирования является указанием на зонное состояние одного или обоих уровней.

На данный момент мы не можем объяснить выборочного гашения низкоэнергетических компонент ДЛ 801 мэВ (полоса D1) и 869 мэВ (полоса D2) при уровне легирования донорами $\geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Тем не менее, мы предполагаем, что тонкая структура полос D1/D2 возникает из-за расщепления общего для обеих полос глубокого состояния. Данное предположение основано, в частности, на стабильности энергетического расстояния в дублетной структуре полос D1/D2 при различных условиях (измерении спектров ДЛ при разных температурах, после отжигов образцов или введения различных примесей и т.п.)

Наблюдаемое нами гашение интенсивности полос D1/D2 при увеличении уровня легирования донорными примесями связано, предположительно, с увеличением вклада безызлучательной Оже-рекомбинации, вероятность которой повышается в случае рекомбинации на глубоких дислокационных состояниях. Последнее связано тем, что среднее расстояние между центром излучательной рекомбинации и донором уменьшается из-за неоднородного распределения примесей вокруг дислокаций. Дополнительным подтверждением этого предположения является эффективность этого канала безызлучательной рекомбинации даже при низкой температуре.

Выводы к главе 5.

Обобщая результаты проведенных в данной главе исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение концентрации донорной примеси в кремнии приводит к относительному уменьшению интенсивности полос D1/D2, в то время как интенсивность полосы D4 в значительно меньшей степени зависит от содержания доноров в рассматриваемом диапазоне легирования. Наблюдаемое гашение полос D1/D2 не зависит от химической природы донорной примеси.

Сравнение поведения этих линий с полосой D4 позволило сделать вывод о существенной роли Оже рекомбинации с участием электронов, локализованных на донорах.

Аналогичный, но более слабый эффект, наблюдается и при легировании акцепторной примесью.

2. Обнаружено, что полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами, которая наблюдается при уровне легирования кремния мелкими донорами $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ или акцепторами $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2.

3. Обнаружен и изучен эффект аномальной температурной зависимости положения максимумов линий ДЛ D1 и D2, заключающийся в их высокоэнергетическом сдвиге при повышении температуры. Установлено, что данный эффект наблюдается только для донорной примеси и носит

пороговый (по температуре) характер, причем температура начала сдвига увеличивается с увеличением энергии ионизации соответствующего донора.

Показано, что высокоэнергетический сдвиг линий D1/D2 наблюдается только для образцов с уровнем легирования донорами $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Величина температурного сдвига увеличивается с ростом концентрации доноров.

Во всех типах образцов (как с донорной, так и с акцепторной примесью) положение максимума полосы D4 испытывает синий сдвиг в температурном интервале 4 – 50К независимо от уровня легирования.

Полученные данные позволили сделать вывод о доминирующей роли свободных электронов, которая, предположительно, связана с эффектом экранирования локализованных дислокационных состояний.

4. Различное температурное поведение полос D4 и D1/D2 дает дополнительное основание для классификации переходов, ответственных за D4, как зона - зона или зона - уровень, в то время как переходы ответственные за полосы D1/D2 - как переход уровень - уровень.

ГЛАВА 6. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСЛОКАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. УТОЧНЕНИЕ МОДЕЛИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА ДИСЛОКАЦИЯХ.

В предыдущем параграфе, анализируя причины температурного сдвига полос ДЛ, мы привели дополнительные основания для классификации переходов, ответственных за D4, как зона – зона, в то время как переходы, ответственные за полосы D1/D2, классифицировали как переход уровень – уровень. Для уточнения модели излучательной рекомбинации на дислокациях и построения соответствующей энергетической схемы, в данной части работы мы приводим результаты исследования временных характеристик ДЛ, а именно динамики спада интенсивности линий ДЛ с течением времени.

§6.1. Динамика спада интенсивности линий ДЛ во времени в образцах с различным спектральным распределением интенсивности ДЛ.

Для этой цели были специально приготовлены образцы с одинаковой плотностью дислокаций ($\sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) и различным спектральным распределением интенсивности ДЛ. Последнее достигалось путем использования образцов различного типа (Fz и Cz Si) и применением специальных термообработок (см. таблицу 6.1.1). Детали процедур деформации, отжига, Si геттерирования и т.д. приведены в методической главе.

Таблица 6.1.1: Характеристики и обработки образцов, использованных для измерений.

Образец	Тип	Обработка
A2d13	FZ, p-тип, $n=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	С1 геттерирование при 950°C в течение 1ч
A2d16	FZ, p-тип, $n=3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Образец после деформации
B1-1	CZ, p-тип, $n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Выдержка при 1100°C (5мин), закалка в воду, выдержка при 450°C (162 ч)
B2-1	CZ, p-тип, $n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$	С1 геттерирование при 1000°C в течение 1ч, закалка в воду

Спектры ДЛ в области полосы D1 для образцов, перечисленных в таблице 6.1.1, представлены на рисунке 6.1.1. Верхний рисунок показывает всю область спектра ДЛ, из которого ясно, что основные изменения в спектральном распределении интенсивности в результате различной истории образцов происходят в области полосы D1.

Образцы A2d13 и b2-1 прошли процедуру С1 геттерирования, которая, как показано в методической главе, позволяет эффективно очищать образцы от металлических примесей.

Образец A2d16 после деформации не подвергался никаким обработкам.

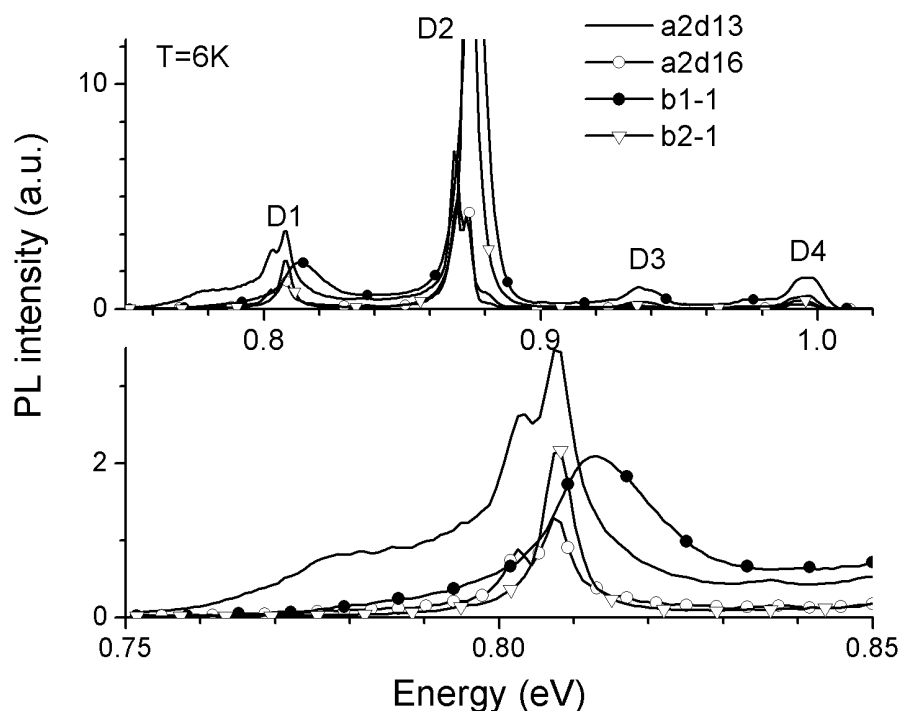


Рисунок 6.1.1. На нижнем рисунке приведены спектры ДЛ образцов в области полосы D1, на верхнем - весь спектральный диапазон ДЛ.

Последние два образца в таблице изготовлены из Чохральского кремния и отличаются от первых двух наличием более высокой концентрации кислорода. Применяя специальные термообработки, мы имели возможность изготовить образцы с высокой концентрацией и различным состоянием кислорода около дислокации, что недостижимо в образцах FzSi. Образец b1-1 был выдержан при температуре 450°C , при которой, как известно, происходит интенсивное образование термодоноров (ТД). В противоположность этому, образец b2-1 был подвергнут процедуре хлорного геттерирования и закален в воду. Последняя процедура проводилась с той целью, чтобы не дать примеси (например, кислороду) возможности сесть на дислокации или образовать какие-либо кластеры. Соответствующее различие в спектрах ДЛ отражает различие в загрязнении дислокаций примесями.

Если мы сравним спектры первых двух Fz образцов, мы увидим, что за исключением различной интенсивности, которая, вероятно, связана с небольшим различием в плотности дислокаций, в полосе D1 наблюдается одна и та же дублетная структура. Более того, образец A2d13 демонстрирует интенсивное низкоэнергетическое плечо, которое в литературе связывается с донорно-акцепторной рекомбинацией [79]. Очевидно, что плечо является результатом отжига образца при 950⁰С в течение процедуры геттерирования. Образец b1-1 демонстрирует типичное для CzSi спектральное распределение интенсивности ДЛ. Тем не менее, это не стандартная линия D1 в позиции 807 мэВ, а широкая полоса с максимумом около 813 мэВ. Положение этой полосы не является фиксированным, а может меняться в зависимости от особенностей термообработки образца [10]. Последнее хорошо иллюстрируется спектром образца b2-1, полученным после закалки деформированного образца в воду. В этом случае линия D1 наблюдается в своем стандартном положении 807 мэВ. Здесь следует заметить, что предшествующая процедура хлорного геттерирования не меняет результата закалки.

Временные измерения были выполнены на каждом образце в различных областях спектра ДЛ: линиях D1, D2, D4 и низкоэнергетическом плече полосы D1. Кроме того, проводились временные измерения фоновое повторения связанного на примеси экситона (ТО ВЕ). Для одних и тех же линий спектра ДЛ в разных образцах наблюдалось некоторое распределение постоянных времени, но в пределах одного образца мы всегда получали следующую последовательность: $t_{exc} < t_{D4} < t_{D1} < t_{D2}$, где t_{exc} , t_{D4} , t_{D1} , и t_{D2} означают постоянную времени для области короткого спада в линиях ТО ВЕ, D4, D1 и D2. На рисунке 6.1.2 такое различие показано для образца b1-1 (в данном образце линия ТО ВЕ в спектре люминесценции отсутствовала).

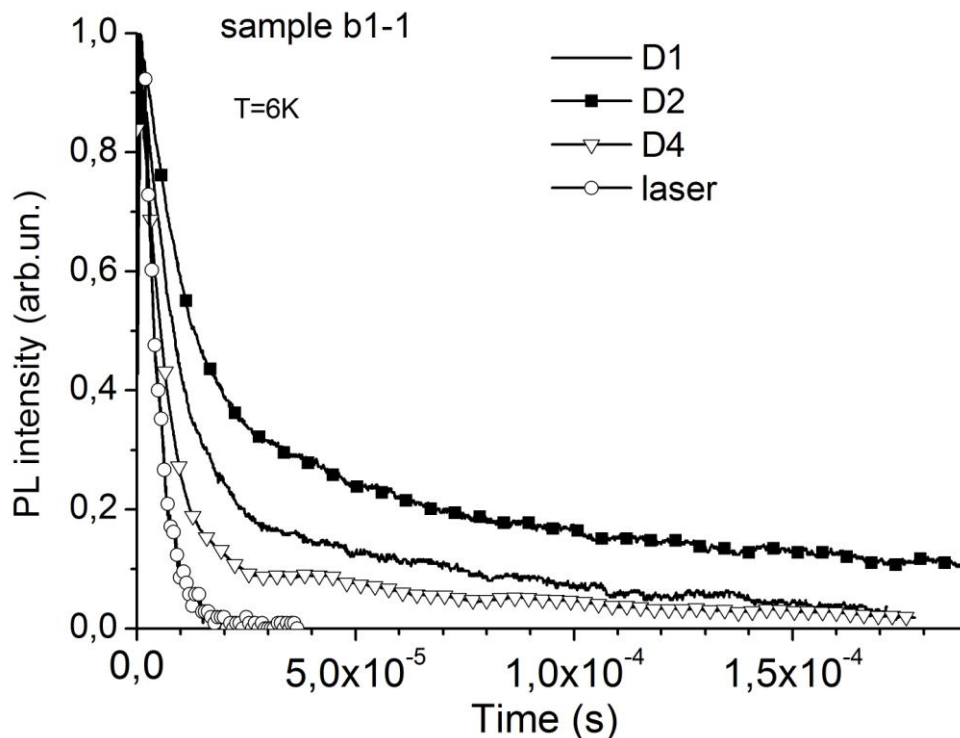


Рисунок 6.1.2. Спад интенсивности линий D1, D2, D4 ДЛ с течением времени. Кривая, приведенная для лазера, иллюстрирует время отклика системы.

Обычно спад ДЛ можно достаточно хорошо описать двумя экспонентами. На рисунке 6.1.3 показан пример такой подгонки для линии D1 в образце b2-1. Короткая постоянная времени составляет величину порядка 6×10^{-6} с. Следует сразу заметить, что этот результат значительно отличается от результата, полученного в [90], где времена, измеренные для линий D1 и D2, были сильно короче. Это различие, вероятно, может быть связано с разным способом генерации дислокации. В работе [90] исследовались дислокации несоответствия в SiGe, которые образовались при относительно низкой температуре (560°C).

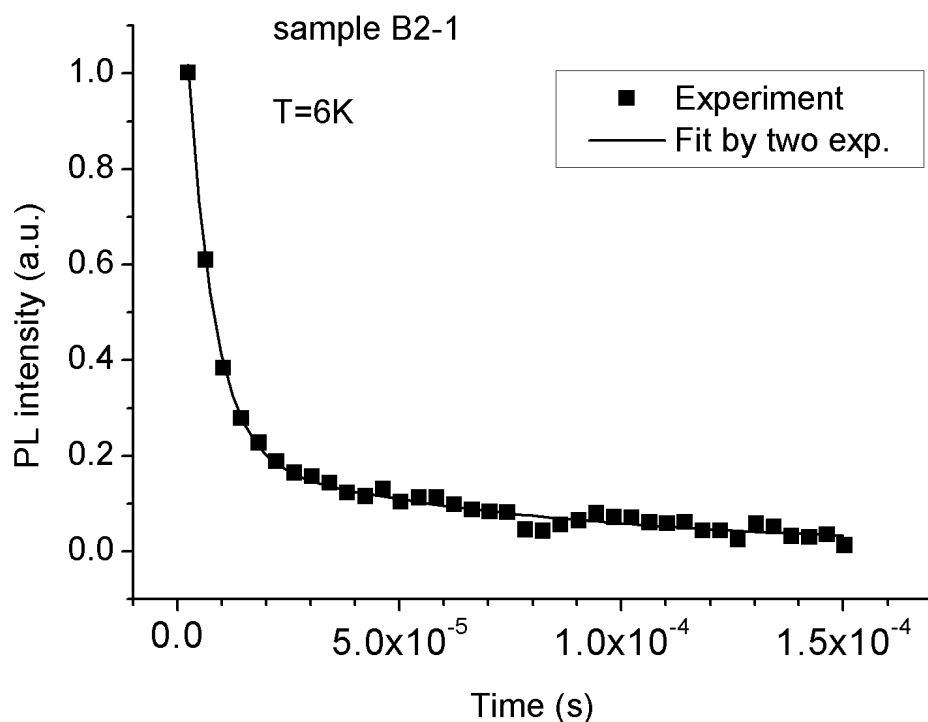


Рисунок 6.1.3. Подгонка кривой спада интенсивности линии D1 двумя экспонентами: $y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2)$ с $y_0=0.006$, $A_1=1.226$, $t_1=5.928 \times 10^{-6} \pm 1.13 \times 10^{-7}$, $A_2=0.2$, $t_2=7 \times 10^{-5} \pm 7 \times 10^{-6}$.

Как хорошо известно [12, 110], в результате движения дислокаций при такой низкой температуре следует ожидать высокой плотности точечных дефектов. В связи с этим, полученная в [90] меньшая величина временной постоянной может быть следствием интенсивной рекомбинации через точечные дефекты. Дальнейшее наблюдение более длительного времени спада интенсивности линии D4 в образцах, которые релаксировали в процессе роста [90], поддерживают это предположение. В нашем случае, высокая температура деформации и последующая выдержка при этой же температуре практически исключают влияние точечных дефектов на полученные результаты.

Еще одним отличием наших результатов от полученных в [90], является наблюдаемое нами различие во временах спада интенсивности полос D1 и D2. Время гашения полосы D2 обычно на 30 – 50% дольше, чем для полосы

D1. Это различие выше ошибки измерения соответствующих постоянных времени (таблица 6.1.2).

Таблица 6.1.2. Постоянные времени, полученные для исследуемых образцов.

Образец	Область спектра	t₁(короткая)	t₂(длинная)	Chi² (ошибка)
A2d13	D1	$6.24 \times 10^{-6} \pm 6 \times 10^{-8}$	$9.7 \times 10^{-4} \pm 2.5 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-8}
	D1, 780 meV	$5.95 \times 10^{-6} \pm 7 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$	5×10^{-10}
	TO BE	$4.7 \times 10^{-6} \pm 9 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-5}$	1.7×10^{-8}
A2d16	D1	$4.94 \times 10^{-6} \pm 1 \times 10^{-8}$		2.6×10^{-10}
	D1		$1.9 \times 10^{-3} \pm 2.4 \times 10^{-4}$	3.2×10^{-10}
B1-1	D1, 813 meV	$8.8 \times 10^{-6} \pm 7 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-4} \pm 1.4 \times 10^{-6}$	1.7×10^{-9}
	D2	$1 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-9}
	D4	$6.3 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-4} \pm 1.5 \times 10^{-6}$	1.5×10^{-8}
B2-1	D1, 807meV	$5.4 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-5} \pm 3.4 \times 10^{-6}$	2.14×10^{-10}
	D2	$8.3 \times 10^{-6} \pm 2.4 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-6}$	3×10^{-10}

§6.2. О модели излучательной рекомбинации на дислокациях.

В области полосы D1 спад ФЛ был измерен для трех различных энергий: собственно D1 (807 мэВ), низкоэнергетического плеча (780 мэВ) и высокоэнергетической полосы (813 мэВ). Последняя полоса может иметь положение максимума вплоть до 845 мэВ, что зависит от термических условий деформации и последующих отжигов. Различные механизмы рекомбинации в этих трех областях позволяют нам ожидать различного временного спада интенсивности ДЛ. Тем не менее, никакого заметного различия обнаружено не было, за исключением образца A2d13, в котором одновременно присутствуют D1 и низкоэнергетическое плечо (780 мэВ). В этом случае спад интенсивности 780 мэВ происходит немного быстрее, чем линии D1, однако эта разница незначительна. В связи с этим, мы можем сказать, что динамика спада интенсивности линии D1 и низкоэнергетического плеча примерно одинаковы. Высокоэнергетическая полоса присутствует только в образце CzSi b1-1, который подвергался продолжительному отжигу при 450⁰С (таблица 6.1.1). Известно, что в процессе такой термообработки происходит интенсивная генерация термодоноров [91]. Перед этим отжигом форма полосы D1 была точно такой же, что и в образце b2-1 (рис.6.1.1). В соответствии с [10, 82], зависимость высокоэнергетической полосы от уровня накачки предполагает ее донорно-акцепторную природу, как это было ранее предположено для низкоэнергетического плеча [79]. Следует заметить, что эти два плеча не могут наблюдаться одновременно. Обычно низкоэнергетическое плечо возникает только в образцах с низкой концентрацией междоузельного кислорода ([O_i]), в то время как высокоэнергетическое плечо характерно для образцов с высоким содержанием [O_i], как в случае с Чохральским кремнием [10]. В связи с этим, сходство постоянных времени в области полосы D1 предполагает сходство между механизмами, ответственными за переходы.

Небольшое, но воспроизводимое отличие между временами спада интенсивностей полос D1 и D2 может являться результатом различия между мелкими состояниями, обсуждаемыми в [46].

Рассмотрим типичную картину термического гашения полос D1 и D2 ДЛ (рис. 6.1.4). Можно видеть, что при очень низких температурах имеет место слабый эффект термализации.

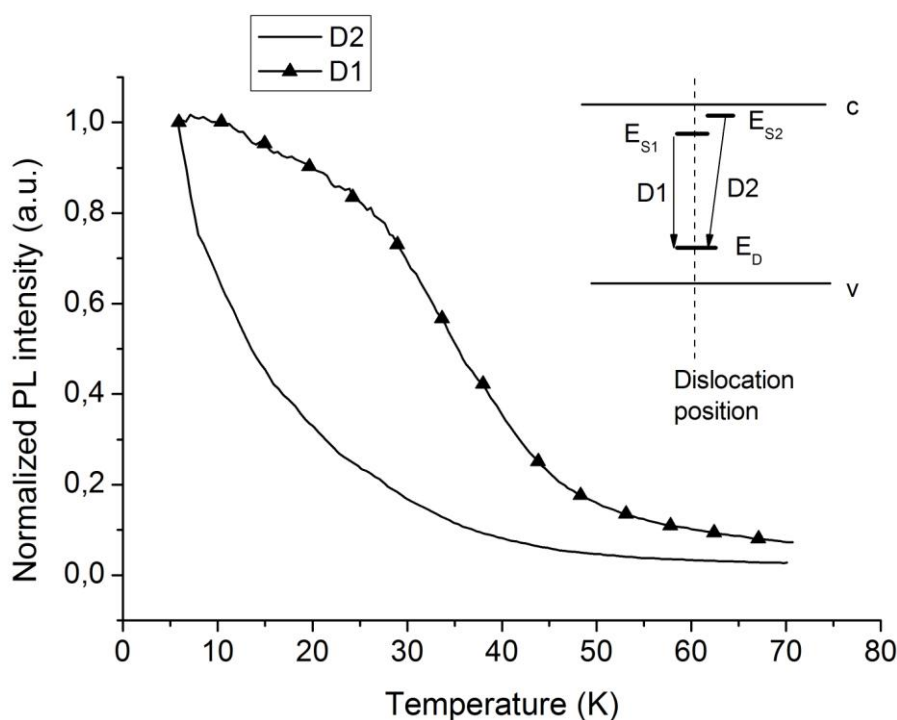


Рисунок 6.1.4. Различие температурного гашения полос D1 и D2. На вставке показана примерная схема уровней, где E_{S1} и E_{S2} – мелкие уровни, E_D – общий глубокий уровень.

Оценка энергии активации для термического гашения полосы D1 в низкотемпературной области дает значение, очень близкое к энергии ионизации свободного экситона (~ 14 мэВ). С другой стороны, начало термического гашения линии D2 характеризуется много меньшей энергией активации (несколько мэВ). Одновременный рост интенсивности D1 ясно

показывает, что, по крайней мере, некоторая часть носителей, освобожденная с D2 центра, захватывается центром D1.

Тот факт, что конкуренция между мелкими уровнями возникает независимо от истории приготовления образцов, мы можем связать эти уровни с фундаментальными свойствами дислокаций. Первыми кандидатами на природу таких уровней являются потенциальные барьеры, вызванные изгибом зон в результате упругого поля вокруг дислокации. В соответствии с расчетами, выполненными для 60° дислокации в Ge [111, 112], самое глубокое связанное состояние в долине, созданное деформационным потенциалом, может быть порядка 100 мэВ. Если мы примем во внимание фундаментальное свойство 60° дислокации, заключающееся в понижении ее упругой энергии путем ее расщепления на две частичные дислокации: 90° и 30° [113, 114], мы получим две перекрывающиеся одномерные зоны, отщепленные от зоны проводимости. Самое глубокое связанное состояние можно ожидать на 90° частичной дислокации [112], в то время как состояния на 30° частичных должны быть много мельче.

Если мы предположим такое возмущение зоны проводимости в области 30° частичной дислокации и глубокое состояние в ядре 90° частичной, то мы можем объяснить особенности полос ДЛ D1 и D2, обсуждаемые выше. Мы должны поместить глубокое состояние на 90° частичную дислокацию для объяснения различия во временах гашения полос D1 и D2. В соответствии с этим предположением, рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими одномерными зонами, отщепленными от зоны проводимости и глубоким состоянием. Низкоэнергетический переход (D1) происходит между самым глубоким из мелких состояний на 90° частичной дислокации и глубоким состоянием в ядре этой же дислокации (рис. 6.1.4). Максимальное перекрытие волновых функций в этом случае приводит к максимуму вероятности рекомбинации и короткому времени гашения. С другой стороны,

рекомбинацию между одномерной зоной, создаваемой 30^0 частичной и неким глубоким состоянием в ядре 90^0 частичной, можно связать с высокоэнергетической полосой D2. Тем не менее, в результате большего пространственного расстояния между этими двумя состояниями, вероятность этой рекомбинации будет меньше, чем в первом случае и соответствующее время гашения должно быть больше. Это предположение хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Выводы к главе 6.

В данной главе мы измерили динамику спада интенсивностей линий ДЛ с течением времени в образцах с различным примесным составом. Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что полоса D1, состоящая фактически из семейства линий, демонстрирует во всем спектре одинаковое время спада. В свою очередь, постоянные времена спада линий D4, D1 и D2 различны и всегда подчиняются неравенству $t_{D4} < t_{D1} < t_{D2}$. Полученное соотношение выполняется для образцов с различным примесным составом и характеризует, таким образом, собственное свойство дислокации.

2. Различия в постоянных времени для полос D1/D2 ДЛ позволили предложить модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90^0 и 30^0 частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90^0 частичной дислокации.

Эта модель хорошо согласуется с наблюдаемыми временными характеристиками, а также с предложенной ранее моделью донорно-акцепторной рекомбинации, объясняющей появление дополнительных полос в области полосы D1 ДЛ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

Результаты отдельных этапов работы описаны в конце соответствующих глав. Резюмируя изложенное, основные выводы работы формулируются следующим образом:

1. Показано, что в процессе преципитации кислорода в Cz Si в интервале энергии 0.75 – 0.9 эВ возникает спектр люминесценции, представляющий собой широкую бесструктурную полосу. По мере развития кислородных преципитатов происходит одновременный рост и перераспределение спектральной интенсивности этой люминесценции в типичный спектр ДЛ. Скорость такого перераспределения сильно возрастает даже при незначительном увеличении концентрации кислорода в кристалле. Установлено, что источником наблюдаемой люминесценции являются дислокации, испущенные из преципитатов. Предполагается, что наблюдаемая трансформация спектров ДЛ связана с изменением состояния кислорода на дислокациях.

Показано, что в расчете на единицу длины излучательная эффективность дислокаций при их генерации из преципитатов кислорода почти на два порядка выше, чем дислокаций, введенных пластической деформацией образца.

2. Впервые установлено, что наряду с известным механизмом гашения ДЛ примесью меди за счет образования медных преципитатов в объеме кристалла и на дислокациях, существует и другой механизм, обусловленный влиянием растворенной меди только на центры D1/D2 ДЛ, что приводит к снижению интенсивности соответствующих линий. Вклад этого механизма определяется концентрацией растворенных атомов меди и может иметь место даже при комнатной температуре. Особенностью данного механизма является значительная эффективность

при малых концентрациях меди. Предполагается, что происходит взаимодействие индивидуальных атомов меди с глубокими дислокационными центрами D1/D2, в результате чего пассивируется рекомбинационная активность этих центров.

3. Обнаружено, что полосы D1 и D2 ДЛ имеют дублетную структуру с одинаковым энергетическим расстоянием (4 мэВ) между компонентами, которая наблюдается при уровне легирования кремния мелкими донорами $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ или акцепторами $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации доноров приводит к гашению низкоэнергетических компонент с максимумами 802 мэВ (D1) и 869 мэВ (D2), в то время как увеличение концентрации акцепторов приводит к гашению высокоэнергетической компоненты 873 мэВ полосы D2.
4. Установлено, что независимо от химической природы мелких доноров (Sb, P, As, Bi), увеличение их концентрации приводит к уменьшению интенсивности полос D1/D2 как в абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы D4. Сравнение поведения этих линий с полосой D4 позволило сделать вывод о существенной роли Оже рекомбинации с участием электронов, локализованных на донорах.
5. Обнаружен и изучен эффект аномальной температурной зависимости положения максимумов линий ДЛ D1 и D2, заключающийся в их высокоэнергетическом сдвиге при повышении температуры. Установлено, что эффект наблюдается только для донорной примеси и носит пороговый (по температуре) характер, причем температура начала сдвига увеличивается с увеличением энергии ионизации соответствующего донора.

Показано, что высокоэнергетический сдвиг линий D1/D2 наблюдается только для образцов с уровнем легирования донорами $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Величина температурного сдвига увеличивается с ростом концентрации доноров.

Указанные данные позволили сделать вывод о доминирующей роли свободных электронов, которая, предположительно, связана с эффектом экранирования локализованных дислокационных состояний.

6. При исследовании динамики спада интенсивностей линий ДЛ с течением времени в образцах с различным примесным составом установлено, что полоса D1, состоящая фактически из семейства линий, демонстрирует во всем спектре одинаковое время спада. В свою очередь, постоянные времена спада линий D4, D1 и D2 различны и всегда подчиняются неравенству $t_{D4} < t_{D1} < t_{D2}$. Полученное соотношение выполняется для образцов с различным примесным составом и характеризует, таким образом, собственное свойство дислокации.
7. Полученные в работе данные позволили предложить модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы D1/D2, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90^0 и 30^0 частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90^0 частичной дислокации.

В заключение хочу выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю Эдуарду Александровичу Штейнману за предложенную интересную тему работы, ценные советы, внимание и помощь в процессе ее выполнения. Благодарю всех соавторов работ, а также сотрудников лаборатории спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН и других участников семинара «Физика дефектов» за плодотворное обсуждение результатов.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.I. Vdovin, A.Misiuk, "Dislocation related PL of multi-step annealed Cz-Si samples", *Solid State Phenomena*, 2005, v. 108-109, 773.
2. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.I. Orlov, F.Kirscht, "Fine structure of dislocation-related photoluminescence bands D1 and D2 in Si", *Solid State Phenomena*, 2005, v. 108-109, 767.
3. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, "Influence of Cu contamination on dislocation related luminescence", *Phys.stat.sol.(c)*, 2007, v. 4, №8, 3095.
4. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.Ya. Reznik, R.J. Falster, "The radiative properties of dislocations generated around oxygen precipitates in Si", *Phys.stat.sol. (a)*, 2007, v. 204, №7, 2238.
5. Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, В.Я. Резник, «Структура и излучательные свойства дислокаций, возникающих при росте кислородных преципитатов в кремнии», *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2007, №6, 1.
6. A.N. Tereshchenko, E.A. Steinman, "Peculiarities of dislocation related D1/D2 bands behavior under copper contamination in silicon", *Solid State Phenomena*, 2008, V.131-133, 213.
7. E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, N.V. Abrosimov, "The Unusual Temperature Shift of Dislocation Related D1/D2 PL Bands in Donor Doped Silicon", *Solid State Phenomena*, 2008, V.131-133, 607.
8. Steinman E.A., A.J. Kenyon, A.N. Tereshchenko, "Time-resolved measurements of dislocation-related photoluminescence bands in silicon", *Semicond. Sci. Technol*, 2008, v. 23, 025010.
9. А.Н. Терещенко, Э.А. Штейнман, А.А. Мазилкин, "Влияние меди на центры дислокационной люминесценции в кремнии", *Физика твердого тела*, 2011, т. 53, № 2, 346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.J. Kenyon, Erbium in silicon // *Semicond. Sci. Technol.*, v. 20, 65 (2005)
2. S. Schuller, R. Carius, S. Mantl, Optical and structural properties of β -FeSi₂ precipitate layers in silicon // *J. Appl. Phys.*, v. 94, 207 (2003)
3. K. Brunner, Si/Ge nanostructure // *Rep. Prog. Phys.*, v. 65, 27 (2002)
4. D.J. Paul, Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // *Semicond. Sci. Technol.*, V.19, R75 (2004)
5. V.Kveder, M.Badylevich, E.Steinman, A.Izotov, M.Zeibt, W.SchrÖter, Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence // *Appl.Phys.Lett.*, V. 84, 2106 (2004)
6. M. Kittler, C. Ulhaq-Bouillet, V. Higgs, Influence of copper contamination on recombination activity of misfit dislocations in SiGe/Si epilayers: Temperature dependence of activity as a marker characterizing the contamination level // *J. Appl. Phys.*, 78, 4573 (1995)
7. O.F. Vyvenko, M. Kittler, W. Seifert, Recombination activity and electrical levels of dislocations in p-type Si/SiGe structures: Impact of copper contamination and hydrogenation // *J. Appl. Phys.*, 96, 6425 (2004)
8. N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.T. Tkachev, Modification of the dislocation luminescence spectrum by oxygen atmospheres in silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 64, K63 (1981)
9. M. Suezawa, K. Sumino, The nature of photoluminescence from plastically deformed silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 78, 639 (1983)
10. E.A. Steinman, Influence of oxygen on the dislocations related luminescence centers in silicon // *Phys. Stat. Sol. (c)* 6, 1837 (2005)
11. J. Rabier, J. L. Demenet, On the nucleation of shuffle dislocations in Si // *Phys. stat. sol. (a)* 202, 5, 944 (2005)

12. W. Schroter, H. Cerva, Interaction of point defects with dislocations in silicon and germanium: electrical and optical effects // *Solid State Phenomena* 85-86, 67 (2002)
13. S. Marklund, Energy levels of intrinsic and extrinsic stacking faults // *Phys. Stat. Sol. (b)*, 108, 97 (1981)
14. H. Teichler, Broken bond centers at dislocations in silicon and germanium // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 104, 57 (1989)
15. V. Kveder, T. Sekiguchi, K. Sumino, Electronic states associated with dislocations in p-type silicon studied by means of electric-dipole spin resonance and deep-level transient spectroscopy // *Phys. Rev. B*, 51(23) 16721 (1995)
16. J. Rabier, P. Cordier, J. L. Demenet, and H. Garem, *Mater. Sci. Eng. A* 309-310, 74 (2001)
17. J. Rabier, P. Cordier, T. Tondellier, J. L. Demenet, and H. Garem, Dislocation microstructures in Si plastically deformed at RT // *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 10059 (2000)
18. S. Kusanagi, T. Sekiguchi, and K. Sumino, Difference of the electrical properties of screw and 60° dislocations in silicon as detected with temperature-dependent electron beam induced current technique // *Appl. Phys. Lett.*, 61, 792 (1992)
19. Z. J. Radzimski, T. Q. Zhou, A. Buczkowski, G. A. Rozgonyi, D. Finn, L. G. Hellwig, and J. A. Ross, Recombination at clean and decorated misfit dislocations // *Appl. Phys. Lett.* 60, 1096 (1992)
20. M. Kittler, W. Seifert, and Z. J. Radzimski, Two classes of recombination behavior as studied by the technique of the electron beam induced current: NiSi₂ particles and misfit dislocations in Ni contaminated n-type silicon // *Appl. Phys. Lett.* 62, 2513 (1993)

21. V. Kveder, M. Kittler, W. Schröter, Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior. *Phys. Rev. B*, 63, 115208 (2001)
22. M. Kittler, W. Seifert, Electrical behavior of crystal defects in silicon. Influence of a contamination // *Scanning* 15, 316 (1993)
23. S. Acerboni, S. Pizzini, S. Binetti, M. Acciarri, B. Pichaud, Effect of oxygen aggregation processes on the recombining activity of 60° dislocations in Czochralski grown silicon // *J. Appl. Phys.* 76 (5), 2703 (1994)
24. O.F. Vyvenko, M. Kittler, W. Seifert, M.V. Trushin, Recombination activity and electrical levels of “clean” and copper contaminated dislocations in p-type Si // *Phys.stat.sol.(c)* 2, 1852 (2005)
25. V.Higgs, E.C.Lightowers, C.E.Norman and P.Kightley, Characterisation of dislocations in the presence of transition metal contamination // *Mater. Sci. Forum* 83-87, 1309 (1992)
26. K. Knobloch, M. Kittler, W. Seifert, Influence of contamination on the dislocation-related deep level C1 line observed in deep-level-transient spectroscopy of n-type silicon: A comparison with the technique of electron-beam-induced current // *J. Appl. Phys.* 93, 1069 (2003)
27. V. Higgs, M. Kittler, Influence of hydrogen on the electrical and optical activity of misfit dislocations in Si/SiGe epilayers // *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2804 (1994)
28. V. Higgs, M. Kittler, Investigation of the recombination activity of misfit dislocations in Si/SiGe epilayers by cathodoluminescence imaging and the electron beam induced current technique // *Appl. Phys. Lett.* 63 (15), 2085 (1993)
29. T. Sekiguchi, K. Sumino, Z. J. Radzimski, G. A. Rozgonyi, Cathodoluminescence and EBIC study on misfit dislocations in SiGe/Si heterostructure // *Materials Science and Engineering B42*, 141-145 (1996)

30. O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N. Yarykin, B. Pichaud, Temperature dependence of electron beam induced current contrast of deformation-induced defects in silicon // *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S201 (2004)
31. Martinuzzi, I. Perichaud, J.J. Simon, External gettering by aluminium-silicon alloying observed from carrier recombination at dislocations in float zone silicon wafers // *Appl. Phys. Lett.* 70, 2744, (1997)
32. J.J. Simon, I. Perichaud, N. Burle, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, Influence of phosphorus diffusion on the recombination strength of dislocations in float zone silicon wafers // *J. Appl. Phys.* 80, 4921 (1996)
33. М.Н. Золотухин, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, Влияние водорода на дислокационные донорные и акцепторные состояния // *ЖЭТФ*, т. 82, вып. 6, 2068 (1982)
34. Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин // *Взаимодействие дислокаций с водородом и кислородом в кремнии*, *ЖЭТФ*, т. 82 (2), 509 (1982)
35. V.V. Kveder, R. Labusch, Yu. A. Ossipyan, The exodiffusion of hydrogen in dislocated crystalline silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 84, 149 (1984)
36. V.V. Kveder, Yu.A. Osipyan, I.R. Sagdeev, A.I. Shalynin, M.N. Zolotukhin, The effect of Annealing and Hydrogenation on the Dislocation Conduction in Silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 87, 657 (1985)
37. W. Seifert, K. Knobloch, and M. Kittler, Modification of the recombination activity of dislocations in silicon by hydrogenation, phosphorous diffusion and heat treatments // *Sol. Stat. Phen.* 57-58, 287 (1997)
38. Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев, Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии // *Письма в ЖЭТФ*, т. 23, вып. 11, 651 (1976)
39. H. Alexander, C. Kisielowski-Kemmerich, E.R. Weber, *Physica B*, 116, 583 (1983)

40. Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман, Исследование спектров ДФЛ при отжиге деформированных образцов кремния // Физика твердого тела 26 (6), 1772 (1984)
41. А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман, Влияние закалки на дислокационные спектры ФЛ в кремнии // Физика твердого тела 28 (4), 1172 (1986)
42. N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D. Tkachev, On the nature of the dislocation luminescence in silicon // Phys.Stat.Sol.(b), 83, K137, 9, (1977)
43. M. Suezawa, Y. Sasaki, Y. Nishina. and K. Sumino, Radiative recombination on dislocations in silicon crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 20, L537 (1981)
44. M. Suezawa, K. Sumino, Y. Nishina, Effect of uniaxial stress on the photoluminescence from plastically deformed silicon // Jpn. J. Appl. Phys. 21, L518 (1982)
45. M. Suezawa, K. Sumino, Photoluminescence from dislocated silicon crystals // J. Physique, 44, C4-133 (1983)
46. R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K.-H.Kusters, H. Alexander, Dislocation-related photoluminescence in silicon // Appl. Phys. A, 36, 1 (1985)
47. А.Н. Изотов, Э.А. Штейнман, Поляризация линий дислокационной люминесценции в кремнии // ФТТ, т.28 (4), 1015 (1986)
48. J. Weber, Correlation of structural and electronic properties from dislocations in semiconductors // Solid State Phenomena, 37-38, 13, (1994)
49. K. Weronek, J. Weber, A.Höpner, F. Ernst, R.Buchner, M. Stefaniak, H. Alexander, Correlation of the D-band photoluminescence with spatial properties of dislocations in silicon // Materials Science Forum, 83-87, 1315 (1992)
50. Yu.T. Rebane and Yu.G. Shreter, In Polycrystalline Semiconductors II, Springer Proc. In Physics, 54, ed. by j. Werner and H.P. Strunk p.28 (1991)

51. R.Sauer, Ch.Kisielowski-Kemmerich, H.Alexander, Dissociation-width-dependent radiative recombination of electrons and holes at widely split dislocations in silicon // *Phys.Rev.Letters* 57, 1472 (1986)
52. А.Н. Изотов, Э.А. Штейнман, Перестройка дислокационных оптических центров под влиянием касательных напряжений // *Физика твердого тела* 29 (3), 879 (1987)
53. А.Н. Изотов, Э.А. Штейнман, Систематика линий ДФЛ в кремнии // *Физика твердого тела* 30 (10), 3177 (1988)
54. A.N. Izotov and E.A. Steinman, Reconstruction of optical dislocation centres under the action of shear stresses // *Phys. Stat. sol.(a)* 104, 777 (1987)
55. A.N. Izotov, A.I. Kolyubakin, S.A. Shevchenko, E.A. Steinman, Photoluminescence and splitting of dislocations in germanium // *Phys. Status Solidi A* 130, 193 (1992)
56. E.A. Steinman, Proceedings of the 17th Internat. Conf. on Defects in Semiconductors 17 [*Mater. Sci. Forum* 143-147, 537 (1994)]
57. Gottschalk H. Proc. 10th Internat. Conf. On Electron Microscopy, Hamburg, 11, 527 (1982)
58. K. Wessel, H. Alexander, On the mobility of partial dislocations in silicon // *Phil. Mag.* 35, 1523 (1977)
59. В.В. Кведер, А.И. Шалынин, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Влияние расщепления дислокаций на величину g-фактора дырок в одномерной дислокационной зоне, *ЖЭТФ*, 110, 1497 (1996)
60. S.A. Shevchenko, A.N. Izotov, Dislocation photoluminescence in silicon crystals of various impurity contents // *Phys. Stat. Sol. (c)* 2 №6, 1827 (2005)
61. С.А. Шевченко, А.Н. Изотов, Дислокационная фотолуминесценция в кристаллах кремния с различным примесным составом // *Физика твердого тела* 45, вып.2, 248 (2003)

62. Y. Lelikov, Y. Rebane, S. Ruvimov, D. Tarhin, A. Sitnikova, Y. Shreter: Mater. Sci. Forum 83-87, 1321 (1992)
63. T. Sekiguchi, K. Sumino, Cathodoluminescence study on dislocations in silicon // J. Appl. Phys. 79, 3253 (1996)
64. V. Higgs, E.C. Lightowers, S. Tajbakhsh, P.J. Wright, Cathodoluminescence imaging and spectroscopy of dislocations in Si and Si_{1-x}Ge_x alloys // Appl. Phys. Lett. 61 (9), 1087 (1992)
65. E.A. Steinman, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, V.S. Avrutin, N.F. Izyumskaya, Dislocation structure and photoluminescence of partially relaxed SiGe layers on Si (001) substrates // Semicond. Sci. Technol. 14, 582 (1999)
66. A.T. Blumenau, R. Jones, S. Oberg, P.R. Briddon, T. Frauenheim, Dislocation related photoluminescence in silicon // Phys. Rev. Lett. 87, 187404 (2001)
67. R. Jones, B.J. Coomer, J.P. Goss, S. Öberg, P.R. Briddon, Intrinsic defects and the D1 to D4 optical bands detected in plastically deformed Si // Phys. Stat. Sol. (b), 222, 133 (2000)
68. S. Pizzini, M. Acciarri, E. Leoni, A. Le Donne, About the D1 and D2 dislocation luminescence and its correlation with oxygen segregation // Phys. Stat. Sol. (b), 222, 141 (2000)
69. V. Higgs, E.C. Lightowers, G. Davies, F. Schaffler, E. Kasper, Photoluminescence from MBE Si grown at low temperatures; donor bound excitons and decorated dislocations // Semicond. Sci. Technol. 4, 593, (1989)
70. V. Higgs, M. Goulding, A. Brinklow, P. Kightley, Characterization of epitaxial and oxidation-induced stacking faults in silicon: The influence of transition-metal contamination // Appl. Phys. Lett. 60 (11), p. 1369, (1992)
71. W. Wijaranakula, A quantitative model for an interaction between extended dislocation loops and impurities in Czochralski silicon based upon the photoluminescence analysis // J. Appl. Phys. 70 (6), 3018 (1991)

72. T. Mchedlidze, T. Wilhelm, T. Arguirov, M. Trushin, M. Reiche, M. Kittler, Correlation of electrical and luminescence properties of a dislocation network with its microscopic structure // *Phys. Status Solidi C* 6, №8, 1817 (2009)
73. 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(1995)
74. E.Ö.Sveinbjörnsson, J. Weber, Room temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon // *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2686 (1996)
75. V. Kveder, M. Badylevich, W. Schroter, M. Seibt, E. Steinman, A. Izotov, Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence // *Phys. Stat. Sol. (a)* 202, 901 (2005)
76. M.I. Heggie, R. Jones, A. Umerski, Ab initio total energy calculations of impurity pinning in silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)* 138, 383 (1993)
77. R. Jones, A. Umerski, P. Sitch, M.I. Heggie, S. Öberg, Density functional calculations of the structure and properties of impurities and dislocations in semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (a)* 138, 369 (1993)
78. R.H. Uebbing, P. Wagner, H. Baumgart, H.J. Queisser, Luminescence in slipped and dislocation-free laser-annealed silicon // *Appl. Phys. Lett.* 37, 1078 (1980)
79. E.A. Steinman, H.G. Grimmeiss, Dislocation-related luminescence properties of silicon // *Semicond. Sci. Technol.* 13, 124 (1998)
80. E.A. Steinman, V.V.Kveder, H.G. Grimmeiss, The mechanisms and application of dislocation related radiation for silicon based light sources // *Solid State Phenomena* 47-48, 217, (1996)
81. M. Suezawa and K. Sumino, Nature of thermal donors in silicon crystals // *Phys. Stat. Sol. (a)* 82, 235 (1984)
82. A. Kenyon, E. Steinman, C. Pitt, D. Hole, V. Vdovin, The origin of the 0.78 eV luminescence band in dislocated silicon // *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, S2843 (2003)

83. Э.А. Штейнман, Модификация центров дислокационной люминесценции в кремнии под влиянием кислорода // ФТТ, т.47 (1), 9 (2005)
84. W.Staiger, G.Pfeiffer, K. Weronek, A.Höpner, J.Weber, Dislocation-induced defect levels in silicon // Mater. Sci. Forum Vol. 143-147, 1571 (1994)
85. S.J.Pearnt, J.W.Corbett, M.Stavola, Hydrogen in Crystalline Semiconductors (Springer Verlag, Berlin, 1992)
86. Gwinner D.: J. Phys. (Paris) 44, C4-141 (1983)
87. K.Weronek, J.Weber, H.J.Queisser, Hydrogen passivation of the dislocation-related D-band luminescence in silicon // Phys.St.Sol.(a), 137, 543, (1993)
88. Yu.S. Lelikov, Yu.T. Rebane, S. Ruvimov, A.A. Sitnikova, D.V. Tarhin, Yu.G. Shreter, A Classification of the Dislocation-Related Photoluminescence in Silicon // Phys. stat. sol. (b) 172, 53 (1992)
89. M. Suezawa, Y. Sasaki, K. Sumino, Dependence of photoluminescence on temperature in dislocated silicon crystals // Phys. Stat. Sol. (a), 79, 173 (1983)
90. S.Fukatsu, Y.Mera, M.Inoue, and K.Maeda, H.Akiyama, H.Sakaki, Time-resolved D-band luminescence in strain-relieved SiGe/Si // Appl.Phys.Lett., 68 (14), 1889 (1996)
91. Newman R.C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon // J.Phys.: Condens. Matter. V.12. R335 (2000)
92. Mezhennyi M.V., Milvidskii M.G., Reznik V.Ya., Falster R.J. Generation of dislocations in annealed silicon wafers under applied stress // Phys.St.Sol. (c) v.2, 6, 1968 (2005)
93. I. Yonenaga and K.Sumino, Influence of oxygen precipitation along dislocations on the strength of silicon crystals // J.Appl.phys., v.80 (2), 734 (1996)
94. S.Pizzini, M.Guzzi, E.Grilli, G.Barionetti, J.Phys.: Condens. Matter, 12, 10131 (2000)

95. C.A.Londos, M.J.Binns, A.R.Brown, S.A.McQuaid, R.C.Newman, Effect of oxygen concentration on the kinetics of thermal donor formation in silicon at temperatures between 350 and 500°C // *Appl.Phys.Lett.*, 62, (13) 1525 (1993)
96. K.Sumino, M.Imai, In situ X-ray topographic study of the dislocation mobility in high-purity and impurity-doped silicon crystals // *Phil. Mag.*, A47, 753 (1983)
97. S.Binetti, S. Pizzini, E.Leoni, R.Somashini, A.Castaldini, A.Cavallini, Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon // *J.Appl.Phys.*, 92, 2437 (2002).
98. K.Schmalz, P.Gaworzewski, On the donor activity of oxygen in silicon at temperatures from 500 to 800 °C // *Phys.stat.sol. (a)* 64, 151 (1981)
99. J.Weber, H.Bauch, R.Sauer, Optical properties of copper in silicon: excitons bound to isoelectronic copper pairs // *Phys.Rev.B* 25, 7688 (1982)
100. K.G. McGuigan, M.O. Henry, E.C. Lightowers, A.G. Steele, M.L.W. Thewalt, A new photoluminescence band in silicon lightly doped with copper // *Solid State Communications* 68, 7 (1988)
101. Christoph Flink, Henning Feick, Scott A. McHugo, Winfried Seifert, Henry Hieslmair, Thomas Heiser, Andrei A. Istratov, Eicke R. Weber, Out-diffusion and precipitation of copper in silicon: an electrostatic model // *Phys. Rev. Lett.* 85, 4900 (2000)
102. A. Correia, D. Ballutaud, A. Boutry-Forveille, J.L. Marice, Effects of copper and oxygen precipitation during thermal oxidation of silicon: An electron-beam-induced current study // *J. Appl. Phys.* 78, 6543 (1995)
103. R. Sachdeva, A.A. Istratov, E.R. Weber, Recombination activity of copper in silicon // *Appl. Phys. Lett.* 79, 2937 (2001)
104. A. A. Istratov, H. Hedemann, M. Seibt, O. F. Vyvenko, W. Schröter, T. Heiser, C.Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, Electrical and recombination

- properties of copper-silicide precipitates in silicon // J. Electrochem. Soc. 145, 3889 (1998)
105. A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, T. Heiser, E. R. Weber, Influence of interstitial copper on diffusion length and lifetime of minority carriers in *p*-type silicon // Appl. Phys. Lett. 71, 2121 (1997)
106. Jae-Gwang Lee, S. Roy Morrison, Copper passivation of dislocations in silicon // J. Appl. Phys. 64, 6679 (1988)
107. A. A. Istratov, H. Hieslmair, C. Flink, T. Heiser, E. R. Weber, Interstitial copper-related center in n-type silicon // Appl. Phys. Lett. 71 (16), 2349 (1997)
108. A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, T. Heiser Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon // Phys.Rev.Letters 81(6), 1243 (1998)
109. V.B.Shikin, Yu.V. Shikina, Charged dislocations in semiconductors // Physics-USPECKI, v.38, No.8, 845 (1995)
110. Feklisova O V, Yakimov E B, Yarykin N, Contribution of the disturbed dislocation slip planes to the electrical properties of plastically deformed silicon // Physica B, 340–342, 1005 (2003)
111. Winter S, Bound electron states close to the conduction band in germanium due to 60° dislocations // Phys. Status Solidi b, 79, 637 (1977)
112. Winter S, Electron states below the conduction band in Germanium originating from dissociated 60°-dislocations // Phys. Status Solidi b, 90, 289 (1978)
113. H.Alexander, “Dislocations” in Material Science and Technology, v.4: Electronic Structure and Properties of Semiconductors, VCH Weinheim, (1991)
114. Хирт Дж., Лоте И., Теория дислокаций, Москва, Атомиздат (1972)