

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:628.9.037

ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ СЛОЯХ КРЕМНИЯ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

© 2021 г. В. И. Вдовин^{1,*}, Л. И. Федина¹, А. К. Гутаковский¹, А. Е. Калядин², Е. И. Шек²,
К. Ф. Штельмах², Н. А. Соболев²

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vivdovin@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

С использованием методов фотолюминесценции и просвечивающей электронной микроскопии выполнено комплексное исследование структуры и люминесцентных свойств имплантированных ионами кислорода образцов *n*-Si, выращенных методом Чохральского. С помощью имплантации в материале создана высокая концентрация кислорода ($5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в слое на глубине 0.3–0.8 мкм. Отжиг образцов проводили по многостадийной схеме (низкотемпературные (650/800°C) и высокотемпературная (1000°C) стадии) для формирования кислородных преципитатов и системы различных протяженных дефектов. Структура спектра дислокационной фотолюминесценции определяется особенностями взаимодействия дислокаций с кислородом в процессе отжига. Установлено, что декорирование дислокаций кислородными преципитатами приводит к гашению линий *D1* и *D2*. Интенсивная *D1*-линия связана с “чистыми” (без кислородных преципитатов) дислокациями. Свободные аморфные кислородные преципитаты излучают на длине волны 1476 нм.

DOI: 10.31857/S0023476121040214

ВВЕДЕНИЕ

Природа излучательных центров, обеспечивающих дислокационную фотолюминесценцию (ДФЛ) в кремнии, до сих пор остается не решенной до конца фундаментальной проблемой. Ключевым вопросом исследований является установление однозначного соответствия между конкретными типами дефектов и характерными линиями ДФЛ, традиционно обозначаемыми как *D1* (0.807 эВ/1535 нм), *D2* (0.87 эВ/1424 нм), *D3* (0.95 эВ/1306 нм) и *D4* (0.99 эВ/1234 нм). Энергетические положения/длины волн указаны для температуры измерения фотолюминесценции (ФЛ) 4.2 К. Трудность решения этой задачи связана с тем, что линии *D1*–*D4* появляются в спектрах ФЛ практически любых кристаллов Si независимо от способа введения в них дислокаций, но ансамбль структурных дефектов в каждом материале оказывается слишком сложным из-за наличия дефектов разных типов. Кроме того, эффекты взаимодействия дислокаций с собственными точными дефектами и примесными атомами приводят к большому разнообразию спектров ФЛ.

К настоящему времени можно считать надежно установленными следующие данные. Линии *D3*/*D4* непосредственно связаны со скользящими

расщепленными 60°-ными дислокациями [1, 2]. Линия излучения (*R*-линия) на длине волны 1370 нм (0.903 эВ) связана со стержнеобразными {113}-дефектами [3–6]. Линия излучения на длине волны 1494 нм (0.83 эВ) связана с кислородными преципитатами [7]. Вместе с тем отсутствует оптическая активность петель Франка, содержащих дефект упаковки [8, 9], и скользящих дислокаций перетасованного набора, вводимых в Si с помощью пластической деформации при высоком (ГПа) гидростатическом давлении [10].

Наличие кислорода в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского (*Cz-Si*), и использование кислорода в технологии геттерирования примесей в пластинах кремния привело к интенсивному изучению люминесцентных свойств Si с высоким содержанием кислорода ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Взаимодействие кислородных преципитатов с дислокациями и образование сопутствующих микродефектов в результате агломерации межузельных атомов, эмиттируемых из напряженной прилегающей к преципитату матрицы в объем, приводят к значительному усложнению спектров ФЛ. Смещение энергетического положения и уширение пиков ДФЛ, связанное с люминесценцией кластеров межузельных атомов, —

фундаментальное явление, как следует из исследований кремния, имплантированного собственными ионами ($\text{Si} : \text{Si}^+$) [11]. Вследствие взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами наблюдаются смещение и уширение пиков [7, 12], а также возникновение дополнительных линий в области характеристических линий ДФЛ [13]. Следствием этого является неоднозначность в решении вопроса о связи линий $D1$ и $D2$ с кислородными преципитатами на дислокациях [13] или непосредственно с ядром дислокации [8, 12]. Так, в [13] отмечается различная зависимость интенсивности линий $D1$ и $D2$ от времени зарождения и роста кислородных преципитатов и предполагается, что эти линии соответствуют излучению преципитатов разных типов. Наоборот, в [12] показано, что спектр ФЛ может изменяться в исходно одинаковых образцах при увеличении температуры отжига от 700 до 1000°C от широкой полосы в области 0.808 эВ до резких пиков $D1/D2$. Результат объясняется тем, что на спектр ДФЛ влияют не кислородные преципитаты, а вторичные дефекты – дислокации, которые в процессе отжига очищаются от мелких преципитатов за счет их постепенного укрупнения вследствие диффузии кислорода вдоль дислокации. Недавно были представлены данные электронно-микроскопических исследований различных дислокационных структур в Si [9], свидетельствующие о связи $D1$ -линии непосредственно с ядром дислокации, а $D2$ -линии – с метастабильными межузельными микродефектами $\{111\}$, $\{113\}$ и $\{001\}$, образующимися вблизи ядра дислокации [14–16]. Как видно, вопрос о роли кислородных преципитатов и их взаимодействия с дислокациями в генерации излучения в области 0.8–1.0 эВ остается актуальным и в настоящее время.

Установление природы линий ДФЛ представляется особенно важным с учетом экспериментальных фактов, указывающих на то, что интенсивность линий $D1/D2$ на порядок больше в дислокационных кристаллах Cz-Si, содержащих кислород в высокой концентрации, по сравнению с пластически деформированными кристаллами при одинаковой плотности дислокаций [12, 13]. Решение вопроса может оказаться полезным для развития способов повышения интенсивности, в первую очередь, $D1$ -линии, представляющей практический интерес для использования в светоизлучающих приборах.

В настоящей работе проведены эксперименты по изучению люминесцентных свойств и структурных дефектов в имплантированном ионами кислорода кремнии с целью прояснения эффекта взаимодействия кислорода с дислокациями. С помощью метода ионной имплантации обеспечены повышенная концентрация кислорода в приповерхностном слое пластины Si и возможность управления процессом формирования

структурных дефектов в ходе термического отжига. Каждый образец с характерным набором условий термического отжига детально исследован с помощью методов ФЛ и просвечивающей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала использовали пластины Cz-Si(100) n -типа проводимости марки КЭФ-4.5(100) диаметром 100 мм. В исходном материале концентрация кислорода по данным измерения ИК-поглощения составляла $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация углерода была ниже предела измерения ($2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Имплантацию ионов кислорода проводили по многоступенчатой схеме с изменением энергии ионов от 350 до 150 кэВ и дозы имплантации в пределах $1.5 \times 10^{15} - 7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Согласно расчетам, выполненным по программе TRIM, в пластинах достигалось однородное распределение кислорода на уровне $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по глубине от 0.3 до 0.8 мкм. Каждая пластина исходного (контрольного) и имплантированного кремния разделялась на серию образцов, прошедших различные отжиги по многоступенчатой схеме, используемой в технологии интегральных схем для геттерирования примесей за счет формирования кислородных преципитатов. Режимы многостадийного отжига образцов представлены в табл. 1. Первый, высокотемпературный (ВТ1), отжиг проводили при 1000°C в течение 15 мин для растворения ростовых преципитатов. Второй, низкотемпературный (НТ2), отжиг – при 650°C в течение 7 или 10 ч для зарождения преципитатов с различной плотностью. Третий (НТ3) отжиг проводили при 800°C в течение 4 ч для разращивания преципитатов. Все перечисленные стадии отжига осуществляли в потоке Ar. В дополнение к “стандартной” схеме проводили отжиг ВТ4 при 1000°C в течение 6 или 10 ч в потоке Ar или хлорсодержащей атмосфере, представляющей собой насыщенный парами четыреххлористого углерода (молярная концентрация 1%) поток кислорода. Ранее отжиг в хлорсодержащей атмосфере эффективно использовали для увеличения интенсивности ДФЛ в Si за счет разращивания и увеличения плотности дислокаций [17, 18]. Оксидный слой, образующийся на поверхности пластины в процессе такого отжига, удаляли перед измерениями химическим травлением. Структуру имплантированных слоев, отоженных в различных условиях, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) с использованием микроскопов JEM4000EX (ускоряющее напряжение 400 кВ) и TITAN80-300 с корректором сферической аберрации (ускоряющее напряжение 300 кВ). Тип протяженных дефектов и их распределение в материале изучали с

Таблица 1. Образцы исходного (серия 1) и имплантированного (серии 2 и 3) кремния в условия их многостадийного отжига в аргоне (Ar) и хлорсодержащей атмосфере (ХСА)

Отжиг			BT1	HT2	HT3	BT4
Образцы			1000°C <i>t</i> , мин	650°C <i>t</i> , ч	800°C <i>t</i> , ч	1000°C <i>t</i> , ч
Серия 1 Cz-Si	Серия 2 Si(O)	Серия 3 Si(O)	Ar			Ar/ХСА
	2-0		15			
1-1	2-1			7		
		3-1				
1-2	2-2				4	
		3-2				
1-3	2-3					6/Ar
		3-3				
1-4	2-4					10/Ar
		3-4				
1-5	2-5			10		6/Ar
		3-5				
1-6	2-6			7		6/ХСА
		3-6				
1-7	2-7					10/ХСА
		3-7				
1-8	2-8			10		6/ХСА
		3-8				

Примечание. Тонем выделены ячейки, соответствующие последовательно проведенным стадиям отжига.

помощью ПЭМ на продольных и поперечных срезах образцов с использованием отражений типа 220 и 400, последние из которых благоприятны для одновременного наблюдения петель Франка в различных плоскостях залегания {111} (без погасания контраста). Для выявления кислородных преципитатов использовали метод темнопольной микроскопии в слабом пучке (схема дифракции $g/3g$). Оптические свойства тех же образцов исследовали методом ФЛ, которую возбуждали с помощью твердотельного лазера на длине волны 532 нм (мощность 64 мВт) и регистрировали в области длин волн 1000–1650 нм при температуре 80 К с использованием автоматизированного монохроматора МДР-25 и InGaAs-фотоприемника. Разрешение установки составляло 7 нм. При анализе спектров ФЛ учитывали тот факт, что на всех наблюдаемых спектрах ФЛ наблюдается “провал” в области 1380 нм, который связан с поглощением паров воды в измерительном тракте.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Подготовленные для исследования образцы представлены в табл. 1. Принципиальное различие в общей многостадийной схеме отжига образ-

цов заключается в наличии (серии 1 и 2) или отсутствии (серия 3) начальной стадии BT1 отжига при 1000°C. В каждой серии представлены образцы, прошедшие одинаковый набор последующих после BT1 стадий термообработок.

Исходный (контрольный) Cz-n-Si (серия 1)

На контрольном материале была реализована “стандартная” схема отжига с дополнением финальной BT4-стадии. Свойства образцов исследовали постадийно с целью анализа их эволюции в процессе отжига. Спектры ФЛ образцов 1-1 и 1-2, прошедших первичный отжиг при 1000°C и последующие низкотемпературные стадии, показали только краевую люминесценцию и отсутствие пиков, связанных с кислородными преципитатами или структурными дефектами. Методом ПЭМ слабые деформации кристаллической решетки Si не были обнаружены. Этот результат подтверждает известные положения, что в Cz-Si в процессе отжига при температуре 650–800°C образуются термодоноры, которые создают безызлучательные центры и являются прекурсорами преципитатов, образующихся вместе с {113}-дефектами при более высокой температуре [19]. Как

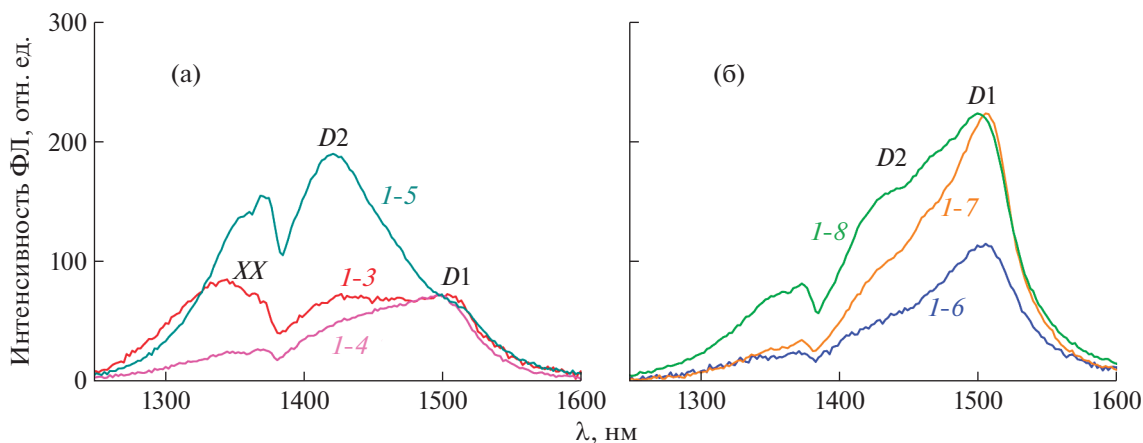


Рис. 1. Спектры ФЛ исходного Si (серия 1) после многостадийного отжига с финальной ВТ4-стадией в Ag (а) и хлорсодержащей атмосфере (б). Номенклатура образцов соответствует табл. 1.

видно, короткий (15 мин) отжиг при 1000°C не внес заметных изменений.

На образцах, прошедших “стандартную” термообработку, были выполнены финальные (ВТ4) отжиги при 1000°C с вариациями длительности и типа атмосферы. На рис. 1 показаны спектры ФЛ, сгруппированные по типу атмосферы отжига (Ag или хлорсодержащая). Отжиг в Ag в течение 6 ч (образец 1–3) приводит к появлению в спектре ФЛ (рис. 1а) неизвестного широкого пика (XX) с максимумом на длине волны 1345 нм, соответствующего, скорее всего, кластерам собственных межузельных атомов [5], и широкой полосы в диапазоне 1420–1500 нм, которая включает в себя линии D1 и D2 ДФЛ и, возможно, линию кислородных преципитатов на длине волны 1479 нм [7]. Увеличение длительности этой стадии отжига до 10 ч (образец 1–4) сопровождается снижением интенсивности всех пиков, кроме пика D1, который остается на том же уровне. Спектр ФЛ кардинально меняется в образце 1–5 с увеличенной до 10 ч длительностью отжига при 650°C на стадии зарождения кислородных преципитатов (НТ2). Интенсивность пика D2 существенно увеличивается по сравнению с образцом 1–3, а пика D1 остается на том же уровне.

На рис. 1б приведены спектры ФЛ аналогичного набора образцов, прошедших отжиг ВТ4 в хлорсодержащей атмосфере. Отжиг длительностью 6 ч на этой стадии (образец 1–6) сопровождается появлением только пика D1, его интенсивность увеличилась незначительно по сравнению со спектром образца 1–3. Асимметричность пика (более пологий спад со стороны меньших длин волн) типична для D1 в образцах, изготовленных с помощью различных технологических методов. Увеличение длительности финальной стадии отжига до 10 ч (образец 1–7) приводит к почти двукратному увеличению интенсивности пика D1 и

появлению пика D2. В спектре образца 1–8, которому отвечает более длительная стадия зарождения кислородных преципитатов ($650^{\circ}\text{C}/10$ ч), наблюдается усиление интенсивности излучения в области D2. Интенсивность пика D1 остается на прежнем уровне. Обращает на себя внимание тот факт, что в обоих наборах образцов возрастание интенсивности пика D2 коррелирует с увеличением концентрации мелких кислородных преципитатов, и, как следствие, межузельных микродефектов в матрице Si.

На рис. 2 показаны ПЭМ-изображения структурных дефектов в образце 1–6, отожженном с использованием хлорсодержащей атмосферы на финальной стадии ВТ4. Как видно, в приповерхностном слое сформировалась развитая система дефектов, состоящая преимущественно из крупных петель Франка и полных дислокаций, являющихся фрагментами длинных дислокационных полупетель. На темнопольных изображениях в глубине пластины на удалении более 5 мкм от поверхности наблюдаются крупные аморфные кислородные преципитаты пластинчатого типа (рис. 2б, 2в), среди которых изредка встречаются отрезки полных дислокаций, образовавшихся в результате призматического выдавливания. Очевидно, что эти преципитаты не попадают в область возбуждения люминесценции.

Имплантированный Cz-n-Si(O)

Многостадийный комплекс термообработок был применен к образцам имплантированного Si так, что образцы серии 2 прошли стадию ВТ1 обработки, а образцы серии 3 – нет. Спектры ФЛ образцов представлены на рис. 3.

Серия 2 образцов с начальной ВТ1 стадией отжига. Высокотемпературный отжиг имплантированных слоев Si обычно сопровождается класте-

ризацией собственных точечных дефектов с образованием микродефектов и петель Франка. Поэтому были исследованы свойства материала (образец 2-0), прошедшего только одну стадию отжига при температуре 1000°C в Ag. Спектр ФЛ образца 2-0 (рис. 3а) содержит только пики $D1$ и $D2$. По данным ПЭМ в имплантированном слое прошла активная генерация протяженных структурных дефектов (рис. 4а, 4в). В системе дефектов доминируют петли Франка с размерами 30–100 нм и плотностью $(1-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а также полные дислокационные диполи длиной 300–1000 нм с плотностью $(1-3) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Наблюдается также небольшая доля полных призматических петель – широких дислокационных диполей. Характерной особенностью наблюдаемых петель Франка независимо от их размеров является их сдвоенность, о чем свидетельствует парный контраст очерчивающих их дислокаций (вставка на рис. 4в). Образование таких сдвоенных петель связано с преципитатами кислорода, образующимися на дефекте упаковки первичной петли Франка и выступающих в роли центра зарождения вторичной петли меньшего размера [20]. Электронно-микроскопический контраст на дефектах, особенно на изображении продольного среза имплантированного слоя (рис. 4в), свидетельствует о декорировании всех дефектов кислородными преципитатами. Как следует из изображения поперечного среза (рис. 4а), свободные кислородные преципитаты образуются в матрице Si только в области нижней границы полосы дефектов (отмечено белыми стрелками) и в незначительной степени вблизи ее верхней границы, но отсутствуют среди протяженных дефектов. Этим объясняется точечный контраст на изображении продольного среза, отвечающий преципитатам.

Последующий отжиг (образец 2–1) при 650°C приводит к исчезновению линий $D1$ и $D2$ и появлению центров, соответствующих $\{113\}$ -дефектам и кислородным преципитатам (рис. 3а). После НТЗ-отжига (образец 2–2) при 800°C интенсивность пика 113 возрастает, снова появляется пик $D1$ практически той же интенсивности, но пик $D2$ не восстанавливается. Пик кислородных преципитатов не наблюдается, возможно, из-за широкого пика $D1$. Результаты ПЭМ (рис. 4) показывают, что в этих образцах продолжается распад твердого раствора кислорода. Процесс сопровождается дальнейшим декорированием протяженных дефектов и увеличением плотности и размеров преципитатов в области нижней границы полосы дефектов (рис. 4б, отмечено стрелкой). При этом ансамбль протяженных дефектов, их размеры и плотность изменяются незначительно. Наибольшую часть дефектов составляют петли Франка внедренного и вакансионного типа. На рис. 4г показано ВРЭМ-изображение (TITAN80-300) фрагмента петли Франка, наблюдавшейся в об-

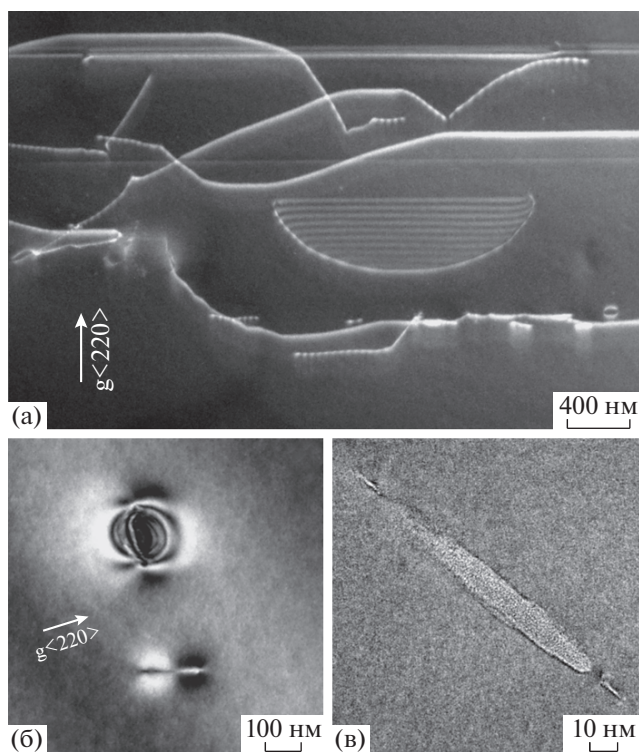


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения образца 1–6: а – дефекты в приповерхностном слое пластины в продольном срезе (100); б – кислородные преципитаты в глубине пластины в поперечном срезе $\{110\}$; в – ВРЭМ-изображение преципитата.

разе 2–2. Ее атомная структура обнаруживает сильно деформированный контраст, вызванный деформацией связей Si–Si за счет встраивания кислорода не только в ядро дислокации, но и в плоскость дефекта упаковки, что указывает на наличие большого количества примеси в дефекте.

Для остальных образцов после “стандартной” термообработки были выполнены финальные (ВТ4) отжиги при температуре 1000°C с вариациями длительности и атмосферы отжига. На рис. 3в представлены спектры образцов, отожженных в атмосфере Ag. Отжиг в течение 6 ч (образец 2–3) приводит к появлению в спектре ФЛ пиков $D1$ и $D2$. Увеличение длительности отжига до 10 ч на стадии зарождения кислородных преципитатов (образец 2–5) при аналогичной ВТ4-стадии приводит к снижению интенсивности всех пиков. Для этих двух образцов характерно соотношение интенсивностей пиков ДФЛ $D2 > D1$. Обратное соотношение интенсивностей пиков $D1 > D2$ регистрируется в образце 2–4 при увеличенной длительности финальной стадии отжига до 10 ч. Особенностью этого спектра является двукратное увеличение интенсивности пика $D1$, тогда как другие пики остались без изменения.

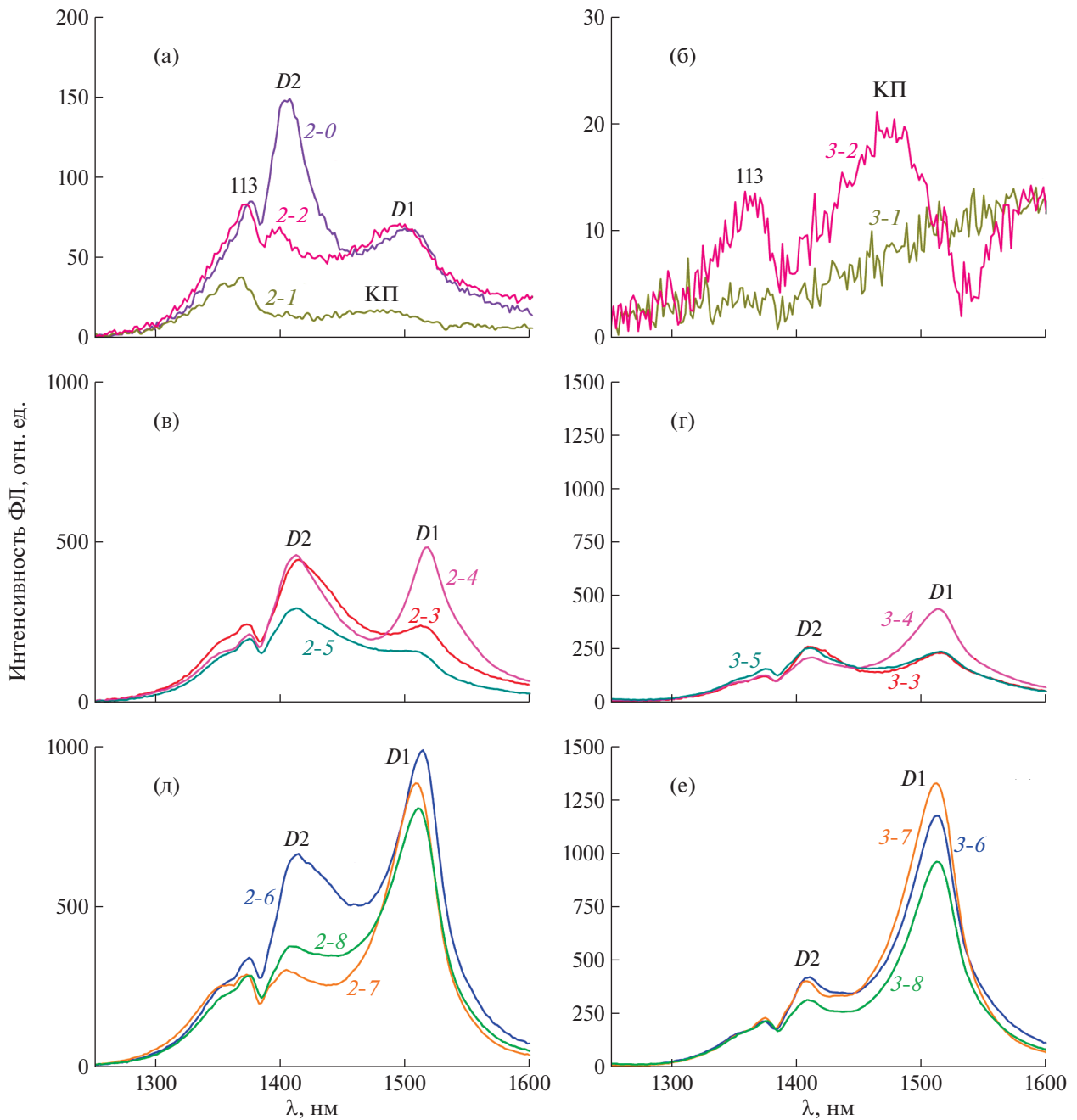


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов имплантированного Si серий 2 (а, в, д) и 3 (б, г, е): стадии “стандартного” отжига (а, б); многоступенчатый отжиг с ВТ4-стадией в Ag (в, г) и хлорсодержащей атмосфере (д, е). Номенклатура образцов соответствует табл. 1. Идентифицированные пики в спектрах обозначены знаками ДФЛ (*D1*, *D2*) или типа источников излучения (КП – кислородные преципитаты, 113 – стержнеобразные дефекты).

Набор спектров ФЛ образцов, отожженных в хлорсодержащей атмосфере (рис. 3д), демонстрирует аналогичный ход кривых и все отмеченные выше пики. Для всех трех спектров выполняется соотношение интенсивностей пиков $D1 > D2$, и интенсивность пика *D1* в этих образцах почти в 2 раза выше, чем в таких же образцах после отжига в Ag. Принципиальная разница между спектра-

ми ФЛ образцов, отожженных в разных атмосферах, заключается в том, что в случае хлорсодержащей атмосферы наибольшая интенсивность пика *D1* получена при меньшей (6 ч) длительности (образец 2–6), а в случае Ag – при увеличенной длительности ВТ4-стадии (образец 2–4). Оказалось, что более длительный (10 ч) отжиг в хлорсодержащей атмосфере приводит к заметному снижению

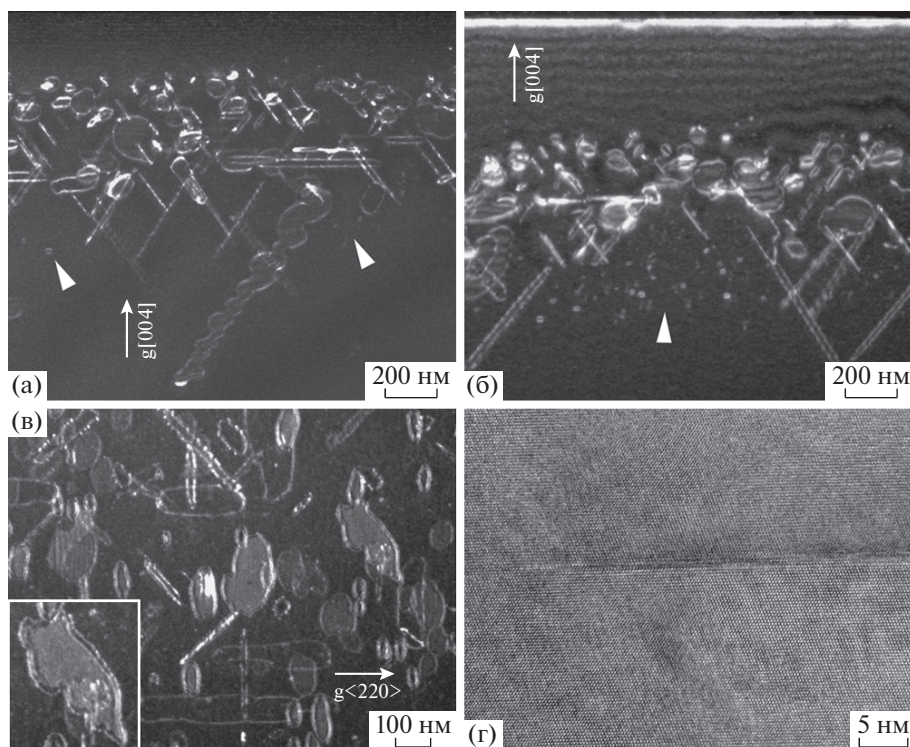


Рис. 4. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 2–0 (а, в), 2–1 (б) и 2–2 (г): а, б, г – поперечные срезы {110}; в – продольный срез (100); г – ВРЭМ-изображение фрагмента петли Франка. На изображении а поверхность образца частично стравлена. Вставка на изображении в – увеличенный фрагмент этого изображения. Белыми стрелками на изображениях а, б отмечены области локализации крупных кислородных преципитатов.

интенсивности этого пика. Использование более длительного отжига на НТ2-стадии зарождения кислородных преципитатов способствует снижению интенсивности пика $D1$ на финальной стадии отжига независимо от типа атмосферы (образцы 2–5, 2–8). Что касается пика $D2$, то его интенсивность сильно снижается в обоих случаях использования более длительных стадий отжига НТ2 или ВТ4.

В рассматриваемых образцах происходят характерные изменения ансамбля структурных дефектов на финальной стадии отжига (рис. 5). В этих условиях петли Франка преимущественно разрастаются и трансформируются в полные призматические петли, за счет этого формируется нерегулярная пространственная дислокационная сетка. В случае атмосферы Ar (образец 2–3) наблюдаются значительное увеличение размеров и распространение к поверхности пластины отдельных петель Франка, сохраняющих двоячную конфигурацию (рис. 5а, 5в). В этом образце все структурные дефекты остаются декорированными кислородными преципитатами, а в области дна полосы дефектов значительно укрупняются свободные преципитаты в матрице, т.е. вне связи с дислокациями (рис. 5а). Это аморфные пластинчатые преципитаты размером до 60 нм, де-

монстрирующие такой же электронно-микроскопический контраст в различных дифракционных условиях, как кислородные преципитаты в исходном Cz-Si, показанные на рис. 2.

При отжиге в хлорсодержащей атмосфере аналогичные процессы происходят в Si более интенсивно благодаря потоку точечных дефектов с поверхности пластины. В связи с этим трансформация петель Франка в полные петли и их рост происходят более активно. В результате возникает большая плотность полных дислокаций в приповерхностном слое, свободном от кислородных преципитатов, вследствие характерного для имплантированной примеси распределения кислорода и последующего эффекта геттерирования кислорода дефектами (рис. 5б). В полосе дефектов расширение полных петель приводит к появлению дислокационных отрезков, свободных от кислородных преципитатов (отмечены стрелками на рис. 5г). Появление чистых (без преципитатов) дислокаций коррелирует со значительным увеличением интенсивности пика $D1$ в спектрах этих образцов.

Серия 3 образцов с начальной НТ2-стадией отжига. Для образца 3–1 начальная стадия отжига при температуре 650°C является единственной. В спектре ФЛ этого образца наблюдается широкая

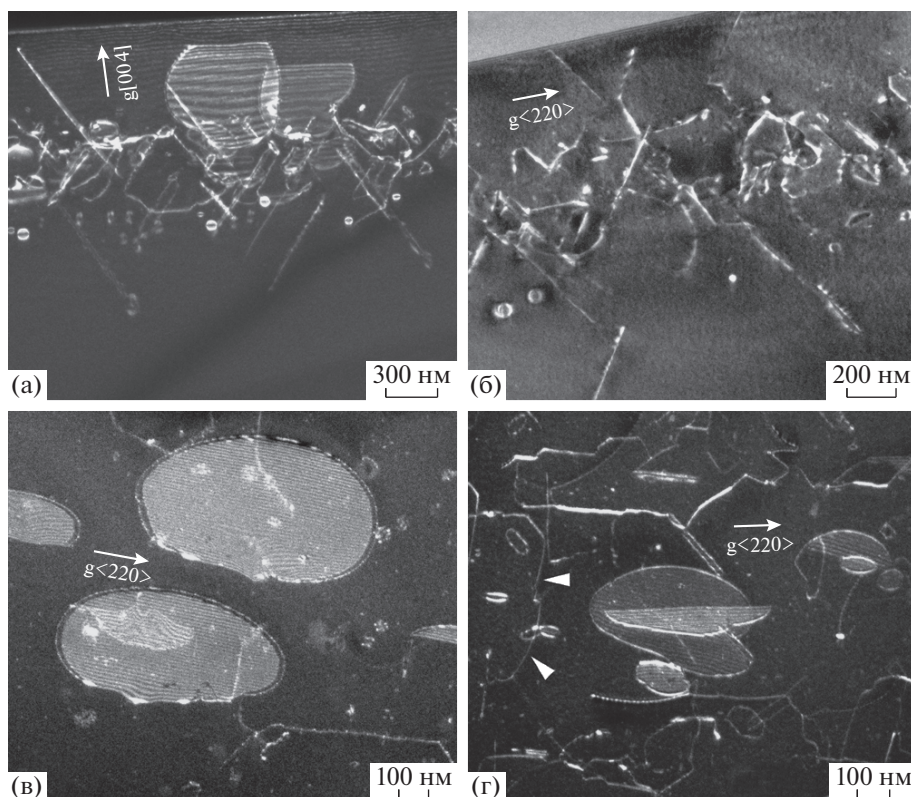


Рис. 5. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 2–3 (а, в) и 2–6 (б, г); а, б – поперечные срезы $\{110\}$; в, г – продольные срезы (100). Белыми стрелками на изображении (г) отмечены отрезки чистых (без кислородных преципитатов) дислокаций.

полоса с плавно нарастающей интенсивностью в диапазоне от 1350 до 1550 нм. Такой спектр характерен для образцов непосредственно после имплантации или при недостаточных температуре и/или времени отжига (рис. 3б). Последующий отжиг при 800°C (образец 3–2) приводит к появлению в спектре пиков с относительно малой интенсивностью, соответствующих $\{113\}$ -дефектам и кислородным преципитатам (1476 нм). ПЭМ-исследования показали, что структурные дефекты в образце 3–1, как и предполагалось, отсутствуют, а в образце 3–2 формируется развитый ансамбль дефектов. Темнопольные ПЭМ-изображения образца 3–2 (рис. 6а, 6в) свидетельствуют о возникновении в имплантированной области большой плотности свободных кислородных преципитатов в матрице Si ($\sim 10^{11}$ см $^{-2}$), сдвоенных петель Франка и дислокационных диполей, а также о декорировании всех протяженных дефектов преципитатами.

На рис. 7 представлены ВРЭМ-изображения петель Франка в имплантированном образце 3–2, отожженном при температурах 650/800°C. Несмотря на низкую температуру, в этих условиях образуются классические петли Франка внедренного типа, имеющие специфическую трехслой-

ную структуру, создаваемую в плоскостях $\{111\}$ внедренным слоем межузельных атомов, который встраивается в двойниковой конфигурации по отношению к матрице кремния с образованием двух слоев гексагонального кремния (рис. 7а). Количество чистых петель Франка без признаков декорирования кислородом невелико, наибольшая часть петель дает сложный контраст, свидетельствующий о сегрегации кислорода в виде мелких кластеров SiO_x в плоскости дефекта (рис. 7б). Очевидно, доля осевшего на дефектах кислорода в этом образце существенно ниже из-за наличия свободных преципитатов в матрице Si по сравнению с образцом, прошедшим первую стадию отжига при 1000°C. Длительный отжиг при 800°C сопровождается диффузией кислорода и точечных дефектов примерно с одинаковой скоростью, поэтому одновременно формируются и укрупняются кислородные преципитаты и растут петли Франка. В результате происходит как зарождение петель Франка на преципитатах, так и декорирование растущих петель кислородными преципитатами. На рис. 8а показано ВРЭМ-изображение мелкого аморфного преципитата SiO_x , сформировавшегося вблизи петли Франка. Определенный по ПЭМ-изображениям в слабом пучке средний размер свободных преципитатов состав-

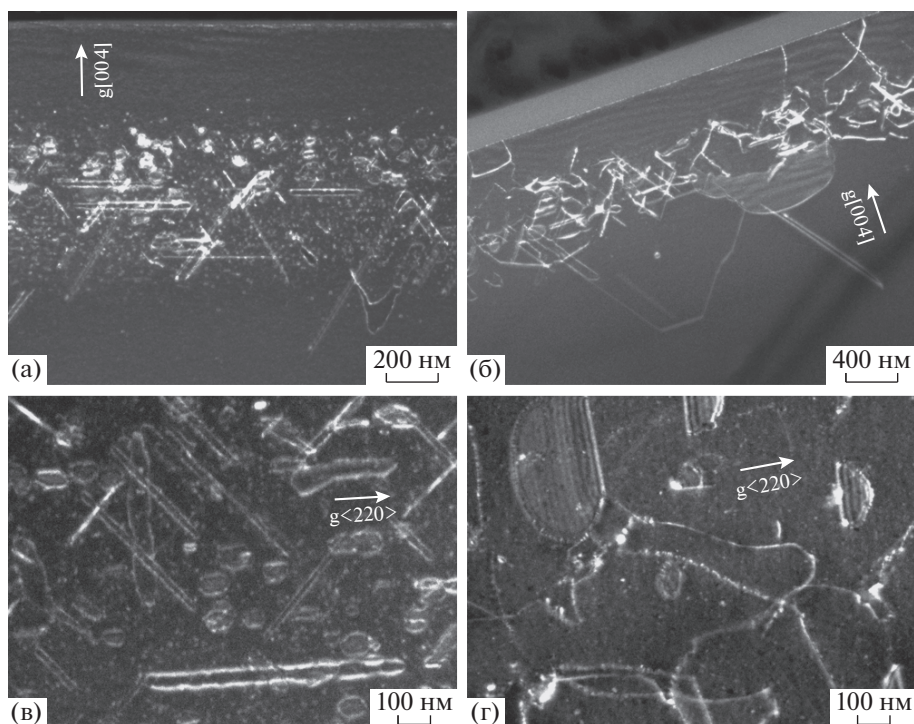


Рис. 6. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 3–2 (а, в) и 3–6 (б, г): а, б — поперечные срезы {110}; в, г — продольные срезы (100).

ляет 10 нм. Исходя из плотности преципитатов и их размера концентрация атомов кремния и кислорода в преципитатах оценивается не более 3×10^{18} и $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Поскольку при имплантации было внедрено $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ атомов кислорода, основная доля кислорода сосредоточена не в свободных преципитатах, а на протяженных дефектах, в том числе в плоскости петель Франка. Данная оценка объясняет, почему нет принципиального различия ВРЭМ-изображений петель Франка во всех образцах этой серии.

Как следует из анализа люминесцентных и структурных данных, в образце 3–2 ДФЛ ($D1/D2$) отсутствует полностью в слое с достаточно большой плотностью петель Франка и дислокационных диполей, сильно декорированных кислородом. В таком случае можно сделать заключение, что регистрируемый на длине волны 1476 нм сигнал отвечает свободным кислородными преципитатам в матрице Si.

Финальные отжиги при 1000°C также были выполнены с вариациями длительности и атмосферы. Соответствующие спектры ФЛ представлены на рис. 3г, 3е. Они демонстрируют аналогичный ход кривых в сравнении с соответствующими образцами серии 2, прошедших ВТ1-отжиг. Сохраняется та же тенденция в изменении интенсивности пиков $D1$ и $D2$ с увеличением длительности стадии зарождения преципитатов (НТ2) и

финальной стадии отжига. Среди образцов, отожженных на ВТ4-стадии в Ar (рис. 3г), также наибольшая интенсивность пика $D1$ получена при увеличении длительности финальной стадии. Однако в случае отжига в хлорсодержащей атмосфере ситуация изменилась (рис. 3е). В образцах серии 3 наибольшая интенсивность пика $D1$ была получена при увеличении длительности финальной стадии (образец 3–7), тогда как в образцах серии 2 — при короткой (6 ч) стадии (образец 2–6). Результаты ПЭМ-исследования образцов серии 3,

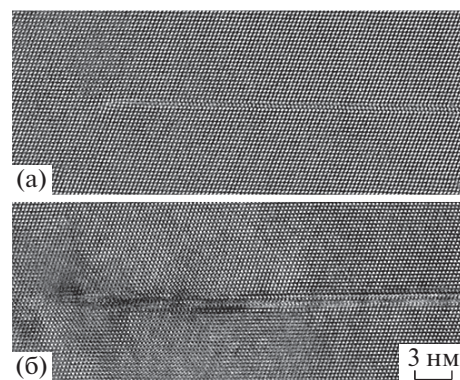


Рис. 7. ВРЭМ-изображения (ТИТАН 80-300) “чистой” (а) и “загрязненной” кислородом (б) дислокационных петель Франка на поперечном срезе {110} в образце 3–2.

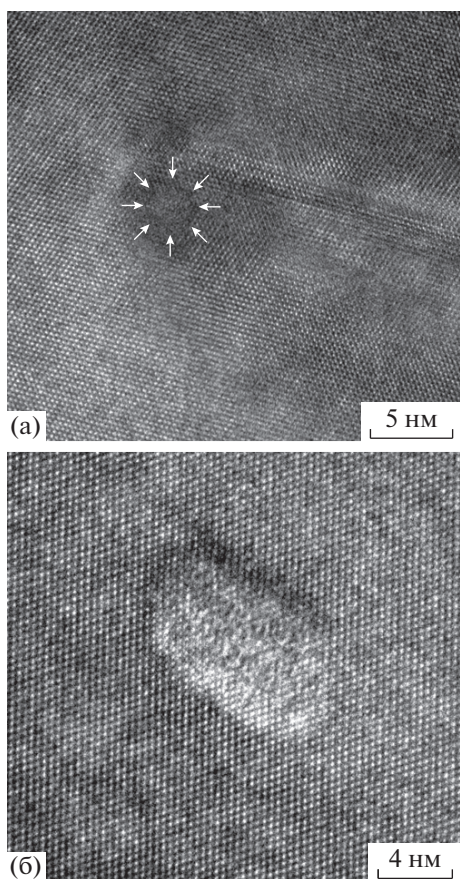


Рис. 8. ВРЭМ-изображение (TITAN 80–300) кислородного преципитата в имплантированном Si: а – связанного с петлями Франка (выделен стрелками), отжиг при 800°C (образец 3–2); б – свободного, сохранившегося в матрице Si после отжига в хлорсодержащей атмосфере при 1000°C (образец 3–6).

прошедших финальный отжиг при температуре 1000°C, свидетельствуют также (как и в случае образцов серии 2) об увеличении размеров петель Франка и полных дислокационных петель, сегменты которых распространяются до поверхности образца, пересекая область чистого (без кислородных преципитатов) слоя Si (рис. 6б, 6г). Вместе с тем в пределах полосы дефектов наблюдается значительное снижение плотности свободных преципитатов в матрице Si, что указывает на растворение части преципитатов и перенос кислорода на структурные дефекты. Остаточные свободные преципитаты также представляют собой аморфное образование (рис. 8б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты работы свидетельствуют о том, что наблюдаемое разнообразие спектров ДФЛ определяется главным образом взаимодействием дислокаций с кислородными преципитатами. Ключевыми факторами такого взаимодействия явля-

ются концентрация преципитатов в матрице Si и порядок их взаимодействия с дислокациями и петлями Франка: расширение петель или распространение дислокаций в насыщенной преципитатами матрице Si; одновременное протекание процессов зарождения и роста структурных дефектов и преципитатов; растворение мелких преципитатов и диффузия кислорода на уже созданные в Si структурные дефекты.

Взаимодействие кислородных преципитатов с дефектами по первому механизму реализуется в условиях относительно малой концентрации кислорода ($8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в исходном монокристаллическом Cz-Si в процессе финального отжига при температуре 1000°C. Образование петель Франка и трансформация их в полные дислокационные петли (рис. 2) приводят к появлению в спектрах D1-пика, более интенсивного в случае отжига в хлорсодержащей атмосфере, поскольку при таком отжиге процессы дефектообразования протекают более интенсивно. Увеличение длительности отжига в хлорсодержащей атмосфере приводит к двукратному увеличению интенсивности D1-пика (рис. 1б) из-за увеличения плотности дислокаций при той же концентрации кислородных преципитатов. Увеличение концентрации термодоноров (как прекурсоров кислородных преципитатов) в матрице Si за счет увеличения длительности отжига при 650°C приводит к увеличению интенсивности и уширению пика D2 независимо от атмосферы отжига на финальной стадии, тогда как интенсивность пика D1 практически не меняется по сравнению с образцами 1–3 и 1–6 с номинальной схемой отжига 1000°C (15 мин)/650°C (7 ч)/800°C (4 ч)/1000°C (6 ч).

В имплантированном Si с концентрацией кислорода $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, прошедшем многостадийный отжиг с начальной ВТ1-стадией, реализуется более сложное взаимодействие дислокаций с кислородными преципитатами (по второму и третьему механизмам). Вследствие высокой концентрации кислорода и точечных дефектов в имплантированном материале первый короткий (15 мин) отжиг при 1000°C сразу приводит к образованию развитой системы протяженных дефектов, сильно декорированных кислородом. На этой стадии на дефекты осаждаются наибольшая часть атомов кислорода из твердого раствора. И только в области верхней и нижней границ полосы дефектов формируются свободные кислородные преципитаты. В спектре ФЛ этого образца доминируют линии D1 и D2 (рис. 3а). На следующей НТ2-стадии достаточно длительного (7 ч) отжига при температуре 650°C продолжается распад твердого раствора кислорода, приводящий к усилению декорирования дефектов кислородом в условиях, когда система протяженных дефектов практиче-

ски не изменяется. Следствием этого процесса является погасание линий $D1/D2$.

В имплантированном Si, прошедшем многостадийный отжиг с начальной НТ2-стадией (серия 3 образцов), реализуется иной смешанный вариант взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами. На следующей стадии низкотемпературного отжига (800°C) в пределах имплантированной области одновременно, но с разной скоростью диффузии кислорода и межзельных атомов, происходит рост преципитатов, зарождение на них и дальнейший рост протяженных структурных дефектов. В результате все структурные дефекты (петли Франка, дислокационные диполи и полные дислокационные петли) также оказываются декорированными кислородными преципитатами. Степень декорирования этих дефектов оказывается настолько велика, что в спектрах ФЛ пики $D1$ и $D2$ не наблюдаются. Дальнейший отжиг этих образцов на ВТ4-стадии при температуре 1000°C сопровождается растворением преципитатов в матрице Si и диффузией кислорода к дислокациям. Однако расширение дислокационных петель, включая распространение их к поверхности, приводит к появлению свободных от кислорода участков дислокаций. В результате в спектрах ФЛ появляются интенсивные пики $D1$ и $D2$.

Справедливость утверждения, что появление интенсивных пиков $D1/D2$ в спектрах ДФЛ связано с образованием чистых (без кислорода) дислокаций или отрезков дислокаций, подтверждается особенностями изменения интенсивности пика $D1$ в зависимости от условий проведения многостадийного отжига. Так, при выполнении ВТ4-отжига в Ag наибольшая интенсивность пика $D1$ достигается при увеличении длительности этой стадии до 10 ч независимо от наличия или отсутствия в общей схеме первой стадии отжига при температуре 1000°C (рис. 3б). Этот эффект объясняется тем, что темп роста дислокационных петель в Ag не столь велик, как в случае хлорсодержащей атмосферы, и требуется больше времени для выхода петель на чистые (без преципитатов) участки матрицы Si. Проведение финальной стадии отжига в хлорсодержащей атмосфере способствует более быстрому росту дислокационных петель за счет дополнительного потока собственных точечных дефектов с поверхности пластины. Поэтому в образце 2–6, в котором матрица Si в пределах полосы дефектов практически свободна от преципитатов из-за ВТ1-отжига, достигается наибольшая интенсивность пика $D1$ при 6 ч длительности ВТ4-стадии. А при наличии большой плотности свободных кислородных преципитатов в области полосы дефектов (образец 3–7) наибольшая интенсивность пика $D1$ достигается при большей (10 ч) длительности этой стадии (рис. 3д, 3е), что также связано с преодолением дополнительных

препятствий для выхода дислокаций на чистые участки матрицы. И, наоборот, увеличение концентрации преципитатов в имплантированной области за счет более длинной стадии отжига при 650°C (НТ2) приводит к существенному снижению интенсивности ДФЛ во всех образцах, т.е. при всех схемах отжига.

Что касается собственного излучения кислородных преципитатов, то удалось наблюдать пик на длине волны 1476 нм в двух образцах имплантированного Si на начальных стадиях отжига: короткого при температуре 1000°C (образец 2–0) и длительного низкотемпературного отжига 650°C (7 ч)/ 800°C (4 ч) (образец 3–2). Данное излучение связано непосредственно со свободными аморфными пластинчатыми преципитатами. Важно отметить, что в обоих случаях одновременно наблюдалось гашение линий $D1/D2$ вследствие декорирования дислокаций кислородными преципитатами, что явно способствовало выявлению слабого пика от кислородных преципитатов. Этот факт указывает на то, что в большинстве спектров ДФЛ уширение пиков в области между линиями $D1$ и $D2$ может быть связано с излучением кислородных преципитатов.

Отметим, что в спектрах ФЛ всех исследованных образцов отсутствуют пики $D3/D4$, характерные для расщепленных скользящих дислокаций, поскольку все протяженные дефекты в исследуемом материале призматического типа. Интенсивность $D1$ -линии более чем в 5 раз выше в имплантированном кислородом Si по сравнению с монокристаллическим Cz-Si при одинаковых условиях термообработки образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для уточнения роли кислородных преципитатов в формировании спектров ДФЛ в Si выполнено комплексное исследование структуры и люминесцентных свойств имплантированных ионами кислорода образцов Cz-Si, подвергнутых многостадийному термическому отжигу. С помощью методов ФЛ и ПЭМ прослежена эволюция спектров ФЛ, а также кислородных преципитатов и структурных дефектов на каждой стадии отжига.

В результате исследования установлено, что структура спектров ФЛ образцов, прошедших сложную термообработку при различных сочетаниях температуры, длительности и атмосферы отжига на разных стадиях, определяется особенностями взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами. Декорирование дислокаций кислородными преципитатами приводит к снижению интенсивности линий $D1$ и $D2$, вплоть до полного их погасания по мере развития процесса декорирования. Интенсивная линия $D1$ связана с чистыми (без кислородных преципитатов) дисло-

кациями. Кислородные преципитаты, декорирующие дислокации, не проявляют собственной люминесценции. Излучение на длине волны 1476 нм связано со свободными, не взаимодействующими с дислокациями, аморфными кислородными преципитатами.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Наноструктуры” ИФП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauer R., Weber J., Stolz J. et al.* // Appl. Phys. A. 1985. V. 36. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/BF00616453>
2. *Weber E.R., Alexander H.* // J. Phys. Colloq. 1983. V. 44 (C4). P. C4–319.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1983438>
3. *Coffa S., Libertino S., Spinella C.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 321.
<https://doi.org/10.1063/1.125733>
4. *Schmidt D.C., Svensson B.G., Seibt M. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 2309.
<https://doi.org/10.1063/1.1288020>
5. *Giri P.K.* // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. P. 638.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/6/027>
6. *Sobolev N.A., Kalyadin A.E., Shek E.I. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2017. V. 214. № 7. P. 1700317.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700317>
7. *Binetti S., Somaschini R., Le Donne A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 13247.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/48/375>
8. *Giri P.K., Galvagno G., La Ferla A. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 71. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00372-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00372-4)
9. *Fedina L.I., Gutakovskii A.K., Shamirzaev T.S.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 053106.
<https://doi.org/10.1063/1.5011329>
10. *Pizzini S., Binetti S., Le Donne A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 211910.
<https://doi.org/10.1063/1.2206874>
11. *Yang Y., Bao J., Wang Ch., Aziz M.J.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 123109.
<https://doi.org/10.1063/1.3436572>
12. *Штейнман Э.А., Терещенко А.Н., Резник В.Я.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследование. 2007. № 6. С. 26.
13. *Pizzini S., Guzzi M., Grilli E., Borionetti G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 10131.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/49/312>
14. *Aseev A., Fedina L., Hoehl D., Barsch H.* Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium. Berlin: Academy Verlag, 1994. 152 p.
15. *Takeda S., Kahyama M., Ibe K.* // Philos. Mag. A. 1994. V. 70. P. 287.
<https://doi.org/10.1080/01418619408243186>
16. *Tajima M., Iwata Y., Okayama F. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 113523.
<https://doi.org/10.1063/1.4728194>
17. *Sobolev N.A., Aruev P.N., Kalyadin A.E. et al.* // AIP Conf. Proc. 2014. V. 90. P. 1583.
<https://doi.org/10.1063/1.4865611>
18. *Sobolev N.A., Kalyadin A.E., Shek E.I. et al.* // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. P. 14772.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.067>
19. *Kot D., Mchedlidze T., Kissinger G., von Ammon W.* // ECS J. Solid State Sci. Techn. 2013. V. 2. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1149/2.013301>
20. *Beaufort M.F., Gareem H., Lépinoux J.* // Phys. Mag. A. 1994. V. 69. № 5. P. 881.
<https://doi.org/10.1080/01418619408242526>