

©1995 г.

ВЛИЯНИЕ РОСТОВЫХ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ НА ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Л.А.Казакевич, П.Ф.Лугаков

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко,
220064, Минск, Беларусь
(Получена 26 сентября 1994 г. Принята к печати 10 октября 1994 г.)

Исследовано влияние ростовых нарушений структуры (микродефектов, дислокаций) на дефектообразование в кремнии *n*-типа ($\rho \approx 200$ Ом·см) при внешних воздействиях. Проанализированы температурные зависимости коэффициента Холла. Установлено, что тепловая обработка и пластическая деформация бездислокационного Si, выращенного зонной плавкой в атмосфере аргона, приводят к накоплению термодоноров типа ТД-I. Облучение гамма-квантами изменяет характер накопления основных радиационных дефектов. Эти результаты могут быть объяснены, если принять во внимание образование включений малых размеров (микродефектов) во время роста кристалла. Такие дефекты не выявляются при селективном травлении, но создают в кристаллической решетке деформационные напряжения.

В зависимости от условий получения (скорость роста, режим охлаждения, состав внешней среды и т.д.) бездислокационный кремний может содержать различные типы ростовых микродефектов, окруженных, как правило, примесной атмосферой [1,2]. Роль таких нарушений в процессах дефектообразования при пластической деформации, термообработке или облучении не совсем ясна, что и определило цель данной работы.

Исследовался кремний *n*-типа (диаметр слитка 50 мм) с исходным удельным сопротивлением $\rho \approx 200$ Ом·см, выращенный бестигельной зонной плавкой в атмосфере аргона со скоростью порядка 5 мм/мин. В нем селективным травлением никаких структурных нарушений (дислокаций, микродефектов) выявлено не было. В качестве контрольных образцов использовались идентичные кристаллы, но полученные зонной плавкой в вакууме и содержащие ростовые дислокации плотностью $N_D \approx 3 \cdot 10^4$ см⁻². Концентрация фоновых примесей кислорода и углерода в исследуемых материалах не превышала $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Термическая обработка кристаллов проводилась на воздухе в интервале температур $T_{\text{анн}} = (200 \div 500)^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Пластическая деформация

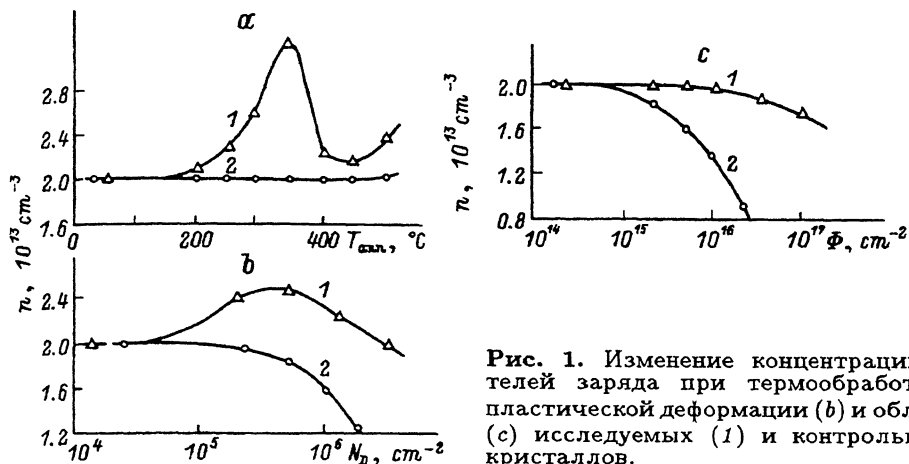


Рис. 1. Изменение концентрации носителей заряда при термообработке (а), пластической деформации (б) и облучении (с) исследуемых (1) и контрольных (2) кристаллов.

осуществлялась методом четырехопорного изгиба вокруг направления $\langle 112 \rangle$ при $T_{\text{def}} = 750^\circ\text{C}$ в течении $(10 \div 60)$ с с последующим медленным (начальная скорость меньше или равна $5^\circ\text{C}/\text{c}$) охлаждением. Облучение образцов гамма-квантами ^{60}Co выполнялось при $T_{\text{irr}} \leq 50^\circ\text{C}$. На различных этапах внешних воздействий измерялись температурные $[T_{\text{meas}} = (80 \div 400)^\circ\text{C}]$ зависимости коэффициента Холла. Обработка результатов измерений проводилась по уравнениям электронейтральности с использованием дифференциальной методики [3].

На рис. 1 показаны изменения концентрации носителей заряда n ($T_{\text{meas}} = 300\text{K}$) от температуры термообработки $T_{\text{анн}}$ (а), плотности возникающих при деформации дислокаций N_D (б) и интегрального потока Φ гамма-квантов (с). Как видно, в исследуемых материалах (в отличие от контрольных) с ростом $T_{\text{анн}}$ и N_D наблюдается участок увеличения n , а при облучении — более слабая степень изменения n с ростом Φ . Анализ температурных зависимостей концентрации носителей заряда показал, что после термообработки и деформации исследуемых кристаллов в их запрещенной зоне появляются энергетические уровни с энергиями $E_c - (0.18 \pm 0.03)$ эВ и $E_c - (0.11 \pm 0.03)$ эВ. Соответствующие им пики на зависимостях функции $H = -kT(dn/dE_F)$ от положения уровня Ферми E_F имеют полуширину равную $1.8kT$. В контрольном кремнии термообработка не приводит к образованию дефектов с уровнями в верхней половине запрещенной зоны, а при деформации вводятся дефекты с уровнем $E_c - (0.31 \pm 0.02)$ эВ. Что касается энергетического спектра уровней дефектов, создаваемых облучением, то он одинаков во всех исследованных материалах, где наблюдаются радиационные дефекты с уровнями $E_c - (0.43 \pm 0.02)$ эВ, $E_c - (0.19 \pm 0.02)$ эВ и $E_c - (0.16 \pm 0.02)$ эВ, принадлежащие соответственно E -центрам, A -центрам и комплексам \langle межузельный углерод \rangle - \langle узловой углерод \rangle $C_i C_s$ [4]. Однако, как видно из рис. 2, скорости их образования $\eta = N/\Phi$ (N — концентрация дефектов) и зависимости скоростей образования E -центров η_E , A -центров η_A и комплексов $\eta_{C_i C_s}$, от плотности вводимых при пластической деформации дислокаций оказываются различными.

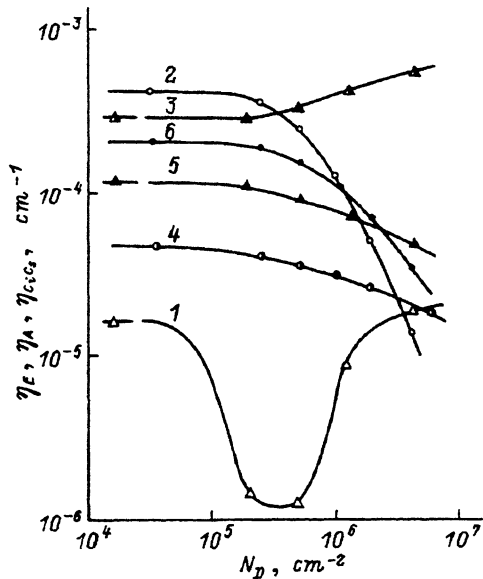


Рис. 2. Зависимости скоростей образования E -центров η_E (1, 2), A -центров η_A (3, 4) и C_iC_s -комплексов $\eta_{C_iC_s}$ (5, 6) от плотности дислокаций N_D в исследуемых (1, 3, 5) и контрольных (2, 4, 6) кристаллах.

Наблюдаемые особенности изменения концентрации носителей заряда при отжиге, деформации и облучении исследуемых кристаллов можно связать с наличием в них не выявляемых селективным травлением мелких включений межузельного типа [2,5]. Они окружены атмосферой фоновых примесей и создают в кристаллической решетке анизотропные поля упругих напряжений, под воздействием которых к включениям мигрируют подвижные в условиях эксперимента дефекты и примеси, где они могут участвовать в процессах комплексообразования.

При термообработке контрольных кристаллов концентрация носителей заряда n практически не изменяется во всем интервале температур, тогда как в исследуемом бездислокационном кремнии при $T_{\text{ann}} = (200 \div 350)^\circ\text{C}$ n возрастает, а затем уменьшается. Такой характер зависимости $n(T_{\text{ann}})$ можно объяснить в предположении образования в этих материалах термодоноров типа ТД-I, которые обычно формируются при длительном (десятки часов) прогреве ($T_{\text{ann}} \approx 450^\circ\text{C}$) выращенного по методу Чохральского кремния [6]. Отметим следующие факты, подтверждающие правильность сделанного предположения.

1. Термообработка исследуемых кристаллов приводит к увеличению концентрации свободных электронов в зоне проводимости, т.е. происходит накопление дефектов донорного типа.

2. В термообработанных образцах, которыми являются кислородосодержащие термодоноры [7], пики на зависимостях $H = -kT(dn/dE_F)$ от E_F имеют полуширину, характерную для центров с отрицательной корреляционной энергией [3].

3. Близкое энергетическое положение уровней образующихся дефектов и ТД-I [8,9].

По нашему мнению, в исследуемых бездислокационных кристаллах термодоноры накапливаются вблизи включений в их примесной атмосфере, где велика локальная концентрация кислорода и действуют

деформационные напряжения. Из-за наличия последних происходит некоторое уменьшение температуры образования ТД-I, подобно тому, как это имеет место вблизи поверхности [10], также создающей деформацию кристаллической решетки. Дефекты ТД-I в бездислокационном кремнии формируются также при пластической деформации, точнее в процессе охлаждения кристаллов от температуры $T_{def} = 750^\circ\text{C}$. Поэтому на начальных этапах деформации n возрастает при увеличении N_D . Отметим, что образование ТД-I стимулируется наличием деформационных напряжений, создаваемых вводимыми дислокациями, которые захватываются ростовыми включениями, закрепляются на них и оказываются окруженными достаточно насыщенной атмосферой фоновых примесей. При этом акцепторное действие дислокаций с уровнем $E_c - 0.31 \text{ эВ}$ [11], четко выраженное в контрольном кремнии, в исследуемых кристаллах проявляется лишь при $N_D \geq 10^6 \text{ см}^{-2}$, что и приводит к некоторому уменьшению n .

При облучении всех исследованных кристаллов n уменьшается из-за накопления E -центров, причем скорость их образования выше в контрольном кремнии, с чем и связана более сильная зависимость n от Φ (рис. 1, с). В бездислокационных кристаллах E -центры вводятся менее эффективно из-за ухода части вакансий к включениям и образования там A -центров. После пластической деформации происходит изменение скоростей образования при облучении электрически активных комплексов (рис. 2). При этом в кремнии, выращенном зонной плавкой в вакууме (контрольные кристаллы), уменьшение η_E , η_A и $\eta_{C_iC_s}$, с ростом N_D обусловлено [12] наличием «чистых» дислокаций, лишенных примесной атмосферы и создающих в кристаллической решетке знакопеременные поля упругих напряжений. Под их воздействием к дислокациям мигрируют генерируемые облучением первичные радиационные дефекты, где они исчезают, что приводит к уменьшению концентрации компонент, участвующих в комплексообразовании. В кристаллах, полученных в атмосфере аргона некоторое уменьшение η_E наблюдается лишь при малых степенях деформации, когда $N_D \leq 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, хотя при таких N_D практически остаются постоянными η_A и $\eta_{C_iC_s}$, так как их начальные значения (в отличие от η_E) сравнительно велики и исчезновение на дислокациях некоторой доли первичных радиационных дефектов не приводит к заметному изменению скоростей образования A -центров и комплексов C_iC_s . При $N_D \geq 10^6 \text{ см}^{-2}$ дислокации начинают взаимодействовать с включениями, в результате чего имеет место взаимная компенсация их деформационных напряжений. Дислокации и включения частично теряют свои геттерирующие свойства и перестают быть эффективными стоками для компонент пар Френкеля, следствием чего является возрастание η_E и η_A при увеличении N_D , а также сравнительно слабое изменение $\eta_{C_iC_s}$.

Таким образом, в бездислокационном кремнии, выращенном в атмосфере аргона, наблюдаемые особенности образования электрически активных комплексов при термообработке, пластической деформации, облучении и (или) их совместных (комбинированных) воздействий объясняются с учетом присутствия в объеме таких кристаллов ростовых нарушений (мелких включений, представляющих собой фрагменты или зародыши известных микродефектов A - и B -типа), которые окружены

атмосферой из фоновых примесей и создают в кристаллической решетке деформационные напряжения. Подобный характер накопления дефектов при внешних воздействиях имеет место и в других материалах, например в кристаллах, полученных зонной плавкой в вакууме и содержащих ростовые микродефекты А- и В-типа. Однако здесь особенности дефектообразования проявляются менее четко. Это связано с неодинаковыми размерами и концентрацией сформированных в процессе роста нарушений, плотностью и составом их примесной атмосферы и, соответственно, различным состоянием и характером распределения примесей в слитке из-за зависимости величины осевого температурного градиента вблизи фронта кристаллизации от условий выращивания (проточный аргон или вакуум).

Список литературы

- [1] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии* (М., 1984).
- [2] С. Junichi. In: *Defects and Prop. Semicond.: Def. Eng. Symp. Def. Qual. Semicond.* (Tokyo, 1987) p. 143.
- [3] Н. Hoffman. *J. Appl. Phys. A*, **27**, 39 (1982).
- [4] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., 1981).
- [5] I.I. Kolkovskii, P.F. Lugakov, V.V. Shusha. *Phys. St. Sol. (a)*, **127**, 103 (1991).
- [6] В.В. Емцев, Т.В. Машовец, Г.А. Оганесян, К. Шмальц. *ФТП*, **27**, 1545 (1983).
- [7] Ya.I. Latushko, L.F. Makarenko, V.P. Markevich, L.I. Murin. *Phys. St. Sol. (a)*, **93**, K181 (1986).
- [8] P. Wagner, J. Hage. *J. Appl. Phys. A*, **49**, 123 (1989).
- [9] W. Gotz, G. Pensl, W. Zulehner. *Phys. Rev. B*, **46**, 4312 (1992).
- [10] В.И. Кузнецов, П.Ф. Лугаков, А.В. Цикунов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **26**, 901 (1990).
- [11] В.В. Аристов, И.И. Снигирева, О.В. Феликсова, И.И. Ходос, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. В сб.: *Докл. V Межд. конф. «Свойства и структура дислокаций в полупроводниках»* (Черноголовка, 1989).
- [12] Л.А. Казакевич, П.Ф. Лугаков, В.Д. Ткачев. *ФТП*, **14**, 124 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of as-grown structural imperfections on defect formation in silicon under ambient treatment

L.A. Kazakevich, P.F. Lugakov

A.N.Sevchenko Research Institute of Applied Physics Problems, 220064, Minsk, Belarus

The effect of as-grown structural imperfections (microdefects, dislocations) on the defect formation processes in *n*-type silicon ($\rho \approx 200 \Omega\text{-cm}$) under external treatments is studied. Temperature dependences of the Hall coefficient are analysed. It is established that thermal treatment and plastic deformation of a dislocation-free Si grow by the float-zone technique in argon results in TD-I thermodonor accumulation. The irradiation with γ -rays changes the character of the main radiation defect accumulation. The results can be explained in terms of formation of small-size inclusions (microdefects) during the crystal growth. These defects are not detected by selective etching but generate stresses in the crystal lattice.