

ФОРМИРОВАНИЕ СПЕКТРА ГЛУБОКИХ УРОВНЕЙ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ КРЕМНИИ В ПРОЦЕССЕ РАСШИРЕНИЯ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПЕТЕЛЬ

© О.В.Конончук, В.И.Орлов*, О.В.Феклисова,
Е.Б.Якимов, Н.А.Ярыкин

Институт проблем технологии микроэлектроники
Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

*Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 21 февраля 1995 г. Принята к печати 29 марта 1995 г.)

Методом нестационарной емкостной спектроскопии изучена электрическая активность дислокаций в различных по чистоте кристаллах кремния в зависимости от длины пробега дислокаций, а также температуры и длительности последующего отжига. Показано, что дислокации, введенные при кратковременной деформации, не вносят глубоких уровней в запрещенную зону кремния. Электрическая активность дислокаций возрастает при увеличении длительности деформации и последующем отжиге, причем время, необходимое для достижения насыщения, зависит от чистоты кристалла. Полученные результаты обсуждаются в рамках формирования специфических примесных комплексов в атмосфере точечных дефектов вокруг дислокации.

Введение

Тот факт, что электрические свойства дислокаций в кремнии, так же как и их подвижность, в значительной мере определяются примесным составом кристалла, был осознан достаточно давно [1-3] и в настоящее время является общепризнанным [4]. В ряде теоретических работ было показано, что чистые, не декорированные примесями дислокации, скорее всего, вообще не вносят уровней в запрещенную зону кремния вследствие реконструкции дислокационного ядра (см. [4]). Действительно, концентрация ЭПР-активных центров, связываемых с оборванными связями в ядрах дислокаций, в пластически деформированном кремнии на несколько порядков меньше ожидаемой [4]. В последние годы в работах по исследованию фото- и катодolumинесценции кремния, деформированного в особо чистых условиях [5], показано, что только преднамеренное загрязнение образцов примесями

переходных металлов позволяет обнаружить хорошо известные [6,7] линии «дислокационной» фотолюминесценции. Что касается центров безызлучательной рекомбинации, то результаты разных работ крайне противоречивы. Так, в [8] методом DLTS не было обнаружено электрической активности «чистых», специально не загрязненных дислокаций (в данном случае речь идет о частичных дислокациях, ограничивающих окислительные дефекты упаковки). Вместе с тем в [9,10] методами тока, наведенного электронным пучком, и катодолуминесценции было установлено, что рекомбинационная активность дислокаций несоответствия в структурах Si/SiGe (даже если не наблюдается дислокационной люминесценции) проявляется во всех случаях, а легирование переходными металлами приводит к ее увеличению. Следует, однако, отметить, что свойства таких дефектов (частичных дислокаций, ограничивающих окислительные дефекты упаковки, и дислокаций несоответствия в структурах Si/SiGe) могут существенно отличаться от свойств дислокаций, введенных пластической деформацией, например, вследствие значительно отличающихся температур и других условий их введения.

Недавно было обнаружено [11], что в кристаллах кремния, выращенных бестигельной зонной плавкой, электрическая активность дислокаций, введенных пластической деформацией при умеренных температурах, но прошедших небольшое расстояние от источника, намного меньше активности дислокаций после обычной, долговременной, деформации [3,12]. Анализ полученных результатов позволил предположить, что низкая электрическая активность дислокаций после кратковременной деформации связана с тем, что дислокации, введенные в таких условиях, являются менее загрязненными, так как не успевают собрать примесь. Таким образом, открывается новая возможность контролировать формирование около дислокаций атмосфер точечных дефектов и изучать свойства чистых дислокаций.

В настоящей работе, которая является логическим продолжением [11], проводится сравнительное исследование свойств дислокаций после кратковременной деформации в кристаллах кремния, выращенных как методом Чохральского, так и бестигельной зонной плавкой, которые, как известно, отличаются содержанием кислорода и, возможно, других электрически неактивных примесей. Изучается зависимость энергетического спектра кристаллов с дислокациями от продолжительности деформации, а также от температуры и длительности последующего отжига. На основе полученных результатов обсуждаются возможные причины низкой электрической активности малых дислокационных петель.

Методика

В работе использовались несколько различных слитков кремния, выращенных как по методу Чохральского, так и бестигельной зонной плавкой. Все они были легированы фосфором с концентрацией в диапазоне $N_d \sim 10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$, причем кристаллы, выращенные по методу Чохральского, были бездислокационными, а полученные бестигельной зонной плавкой содержали около 10^4 см^{-2} ростовых дислокаций. Образцы, вырезанные в форме прямоугольной призмы с ребрами, ориентированными вдоль направлений $[1\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$, $[111]$, размером

$45 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$, деформировались четырехточечным изгибом вокруг оси $[11\bar{2}]$ при температуре 600°C и скалывающем напряжении 30 МПа . Как правило, дислокации зарождались на концентраторах напряжений в виде царапин и уколов, нанесенных на поверхность (111) алмазным индентором при комнатной температуре. Однако некоторые кристаллы содержали достаточную концентрацию ростовых концентраторов, равномерно распределенных по объему. Отметим сразу, что никакой разницы в свойствах дислокаций, введенных от обоих типов источников, не было обнаружено. Плотность введенных дислокаций определялась путем подсчета ямок травления на плоскости (111) после обработки в стандартном травителе Сиртла. Изотермический отжиг образцов после деформации производился на воздухе в диапазоне температур $600 \div 750^\circ\text{C}$ с использованием того же самого оборудования, что и для деформации. После каждого отжига с поверхности образца химической полировкой удалялся слой толщиной $5 \div 10 \text{ мкм}$.

Перед измерениями на всех образцах путем термического распыления золота в вакууме формировались барьеры Шоттки. Спектр глубоких уровней и концентрация компенсирующих центров изучались емкостными методами с использованием быстродействующего измерителя емкости с частотой тестового сигнала 1 МГц . В методе нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) релаксация емкости обрабатывалась с помощью фазочувствительного усилителя. Частота заполняющих импульсов составляла обычно 20.8 с^{-1} , а их длительность 1 мс . Концентрация «дислокационных» центров с глубокими уровнями рассчитывалась из спектров DLTS по формулам для точечных дефектов. Общая концентрация акцепторных центров, вводимых при деформации, определялась из вольт-фарадных характеристик.

Результаты

а. Зависимость от длительности деформации. На использованных в настоящей работе кристаллах получена такая же в принципе зависимость от длительности деформации (размера дислокационной петли), как и в $[11]$. Спектры DLTS на выращенных бестигельной зонной плавкой кристаллах практически не отличались от полученных в $[11]$, т.е. после кратковременной деформации (время нагружения 10 мин , плотность дислокаций $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, размер петель $\sim 25 \text{ мкм}$) сигнал DLTS не наблюдался, после деформации средней длительности (40 мин , $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, 100 мкм) появлялся спектр, отличный от обычно наблюдаемого, и только после деформации в течение нескольких часов формировался характерный спектр из четырех пиков.

На кристаллах, выращенных методом Чохральского, в отличие от полученных бестигельной зонной плавкой слабый бесструктурный спектр DLTS наблюдался лишь при самых малых временах деформации. Уже при времени нагружения 7 мин (размер петли $\sim 30 \text{ мкм}$) (рис. 1, кривая 1) в спектре DLTS проявляются почти все пики, которые наблюдаются и после длительной деформации. Измерения профиля распределения этих центров (рис. 2) показывают, что они действительно наблюдаются только в области, куда проникли дислокации от источников зарождения на поверхности (глубина петли составляет

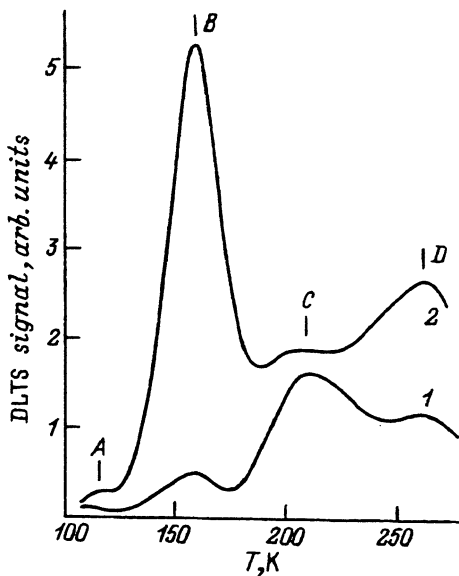


Рис. 1. Спектры DLTS в *n*-кремнии ($N_d = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), выращенном по методу Чохральского и деформированном при температуре 600°C в течение 7 (1) и 100 (2) мин. Плотность дислокаций — $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (1) и $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ (2).

приблизительно $1/3$ от расстояния между ямками травления), и их концентрация N_{dc} быстро падает ниже предела обнаружения в бездислокационном объеме образца. По мере увеличения времени деформации амплитуда этих пиков DLTS изменяется с разной скоростью, что приводит к существенным изменениям вида спектра (рис. 1, кривая 2). После деформации в течение ~ 100 мин (размер петель $\sim 300 \text{ мкм}$) амплитуда всех пиков практически достигает их величины в образцах с такой же плотностью дислокаций после длительной (в течение ~ 8 ч) деформации.

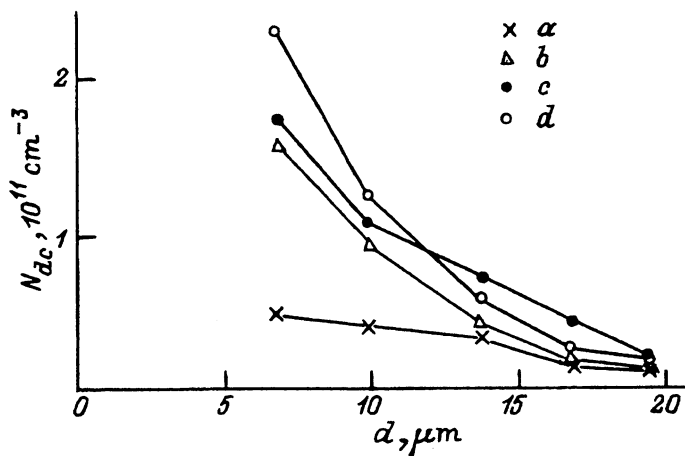


Рис. 2. Профиль распределения по глубине образца d дислокационных центров в *n*-кремнии с уровнем легирования $N_d = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, выращенном по методу Чохральского и деформированном при температуре 600°C в течение 7 мин.

б. Акцепторное действие дислокаций. Используемый нами метод DLTS дает информацию только об уровнях в верхней половине запрещенной зоны. В то же время известно, что центров с уровнями в нижней половине запрещенной зоны в образцах с длинными петлями после продолжительной деформации в $3 \div 10$ раз больше, чем в верхней [12-15]. Поэтому наряду с измерениями спектров DLTS методом вольт-фарадных характеристик контролировалась также степень компенсации дефектов в образцах введенными дислокациями.

В соответствии с результатами по эффекту Холла [3,16], независимо от способа выращивания кристалла, после длительной деформации концентрация электронов в образцах с используемым в настоящей работе уровнем легирования при плотности дислокаций $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ уменьшается по меньшей мере в 2 раза. Если время деформации не превышает 10 мин (размер петли $\sim 30 \text{ мкм}$), то вплоть до максимальной плотности дислокаций, использованной в этой работе ($\sim 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), изменение концентрации свободных носителей заряда даже при температуре жидкого азота не превышает $\sim 10\%$ (абсолютной точности наших измерений). В тех случаях, когда дислокации расположены только в узком приповерхностном слое вблизи поверхности и отсутствуют в глубине кристалла (как на рис. 2), изменяя смещение на диоде Шоттки, можно измерить плотность объемного заряда как в деформированной, так и в бездислокационной областях, отсутствие акцепторного действия дислокаций можно гарантировать с точностью до $1 \div 2\%$. Такое отсутствие заметного акцепторного действия дислокаций после деформации короткой и средней длительности обнаруживалось на всех исследованных кристаллах, независимо от метода выращивания.

Этот результат представляется весьма важным для понимания природы дислокационных центров. Дело в том, что на тех же самых образцах, несмотря на малую величину дислокационного заряда, обнаруживается медленная, близкая к логарифмической, зависимость амплитуды пиков DLTS от длительности заполняющего импульса, которая обычно связывается с электростатическим барьером вокруг заряженной дислокации [14,17]. Однако даже заряд, соответствующий 10% компенсации, будучи «размазанным» по всей длине дислокационной линии, не может обеспечить появления электростатического барьера, достаточного для эффективного замедления захвата электронов на дислокацию. Поэтому необходимо допустить, что компенсирующий заряд сконцентрирован на отдельных участках дислокации (либо в кластерах), хотя это предположение и не объясняет всех экспериментальных данных [14].

в. Поведение при отжиге. Зависимость спектра глубоких уровней от температуры и длительности отжига образцов с малыми петлями дислокаций изучалась на кристаллах, выращенных методом бестигельной зонной плавки. Эти кристаллы были выбраны, во-первых, по чисто методическим причинам: дислокации в этих кристаллах вводились от внутренних источников и распределялись по объему образца достаточно однородно. Это позволяло производить многократное химическое травление (после каждого отжига), не изменяя существенно плотности дислокаций. Во-вторых, в этих кристаллах даже после деформации средней длительности (40 мин) спектр DLTS был слабо выраженным (рис. 3, кривая 1) и значительно отличался от «стандартного». Концентрация дислокационных центров, а точнее концентрация электронов, захватываемых на тот или иной центр, измеренная после различных режимов отжига, приведена в таблице.

Концентрация* дислокационных центров после деформации и последующего отжига

Образец	Режим отжига**	Пики DLTS			
		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>D</i> ₂
1	После деформации	1.8	3.0	1.4	—
2	После деформации	< 0.4	1.6	1.15	—
3	После деформации	2.1	4.8	1.4	—
1	650 °С, 1 ч	3.85	4.3	4.35	—
1	650 °С, 1 ч + 1 ч + 1 ч	1.3	3.3	14.5	—
2	700 °С, 0.5 ч	3.4	3.1	< 0.1	—
2	700 °С, 0.5 ч + 0.5 ч	< 0.1	7.7	—	8.0
3	700 °С, 0.5 ч + 0.5 ч + 0.5 ч	< 0.15	9.6	—	15.0

Примечание. *Концентрация центров, захватывающих электроны, приведена в единицах 10^{10} см^{-3} . **Все образцы деформированы при температуре 600 °С в течение 40 мин до плотности дислокаций $(2 \div 5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Видно, что сразу после деформации в спектре преобладают пики группы *C*. На первых стадиях отжига (600 °С, 3 ч, 650 °С, 1 ч) амплитуда пиков *B* и *D* возрастает и спектр DLTS приобретает стандартный вид из четырех пиков (рис. 3, кривая 2). При увеличении температуры и длительности отжига в соответствии с ранее опубликованными данными по температурной стабильности соответствующих центров в кристаллах с длинными петлями [18,19] амплитуда пиков *B* и *D* начинает уменьшаться, однако максимальная концентрация этих центров

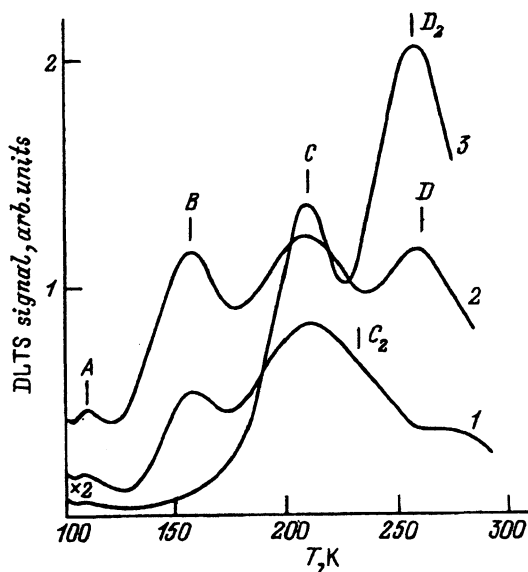


Рис. 3. Спектры DLTS в *n*-кремнии с уровнем легирования $N_d = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, выращенном методом бестигельной зонной плавки и деформированном при температуре 600 °С в течение 40 мин (1), а также в результате последующего отжига при 650 °С, 1 ч (2) и 750 °С, 1.5 ч (3). Плотность дислокаций — $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

значительно меньше их концентрации после долговременной деформации в кристаллах с аналогичной плотностью дислокаций. Следует отметить, что при отжиге центров B и D амплитуда пика C возрастает в $2 \div 3$ раза.

Подчеркнем также следующую особенность образов с малыми петлями. После достаточно длительного отжига при $700 \div 750^\circ\text{C}$, когда пик D полностью исчезает, на его месте появляется новый пик D_2 , близкий по энергии активации и сечению захвата соответствующих центров к пику D (рис. 3, кривая 3). Его исчезновение или стабилизации концентрации (которая достигала $1.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) не наблюдалось при исследованных температурных и длительностях отжига. Пик D_2 , возможно, уже наблюдался и раньше, но совмещенный с пиком D — сложная структура группы D уже отмечалась ранее [19].

Обсуждение

Основной вопрос, который необходимо обсудить, — почему спектр малых петель отличается от стандартного, возникающего при долговременной деформации. В [11] было высказано предположение: отличие обусловлено тем, что малые петли являются «чистыми», свободными от примесной атмосферы. Такое предположение не очевидно для петель, зарождающихся от внутренних источников, которыми могут являться преципитаты примесей, что приводит к высокой локальной концентрации примеси в точке зарождения. Однако дислокации, введенные от царапины либо уколов, не могут, по-видимому, при коротких пробегах и временах деформации собрать заметное количество примесей. В то же время формирование «стандартного» спектра DLTS происходит не только в процессе деформации, но и в процессе отжига при умеренных температурах, который несомненно стимулирует собирание дефектов на дислокациях. Действительно, преднамеренное загрязнение образца атомами Cu ускоряет образование стандартного спектра при отжиге [11]. Эти соображения подтверждают предположение о том, что наиболее чистые дислокации (которые могут быть получены практически в любом кристалле при самых малых временах деформации) не вносят (или вносят очень мало) глубоких уровней в запрещенную зону кремния.

По мере собирания дефектов на дислокации при увеличении времени деформации или отжига электрическая активность дислокаций увеличивается, причем кинетика формирования спектра глубоких уровней совпадает в общих чертах с возникновением стартовых напряжений для движения дислокаций, которые связывались [16] с собиранием кислорода движущейся дислокацией и формированием в ее атмосфере малоподвижных примесных комплексов. Отметим, что первыми при отжиге проявляются центры группы C и лишь потом формируется стандартный спектр из четырех уровней. Однако необходимо отметить, что спектр с преобладанием пиков группы C характерен также и для дислокаций с развитой примесно-дефектной атмосферой, которая формируется в кристаллах с малой плотностью дислокаций в процессе очень длительной деформации [20] и в результате отжига при 850°C [18,19]. Это противоречие может, по-видимому, быть успешно разрешено, если принять гипотезу [5,8], согласно которой электрическая актив-

ность дислокаций немонотонно изменяется по мере развития примесной атмосферы и максимальна при некоторой «оптимальной» степени загрязнения. Можно, однако, предложить и в некотором смысле альтернативную гипотезу. Собираение примесей на дислокациях стимулирует образование преципитатов, которые могут, вообще говоря, быть более сильными геттерами для примесей. В этом случае дальнейший отжиг будет приводить к очищению остальной части дислокации и уменьшению ее электрической активности.

Приведенные в настоящей работе данные однозначно свидетельствуют о том, что все центры из набора $A \div D$ и центры с уровнями в нижней половине запрещенной зоны (по крайней мере большая их часть) не являются собственно дислокационными, поскольку не проявляются в кристаллах с короткими дислокационными петлями. Так как эти центры не проявляются и в бездислокационных образцах, необходимо заключить, что все они являются специфическими комплексами дефектов, формирующимися только в дислокационных атмосферах точечных дефектов. Некоторые авторы предполагают [4,15], что эти специфические комплексы, формирующиеся в условиях возникающей при движении дислокаций неравновесно высокой концентрации собственных точечных дефектов, не сосредоточены вблизи дислокаций, а распределены достаточно однородно по объему кристалла. На наш взгляд, показанное в настоящей работе появление тех же центров при отжиге в режиме достаточно низких температур, когда дислокации неподвижны и не эмиттируют собственных точечных дефектов, а простейшие комплексы (такие как дивакансии) термически нестабильны, исключает формирование этих комплексов вдали от дислокаций. Дополнительным аргументом в пользу того, что все центры достаточно тесно сгруппированы вокруг дислокации и проявляют сильное кулоновское взаимодействие, является увеличение количества электронов, захватывающихся на центры C после отжига пиков B и D .

Еще один вопрос, на который хотелось бы обратить внимание, заключается в том, что концентрация дислокационных центров, которая достигается при длительной деформации, слабо зависит от плотности дислокаций, что следует как из наших измерений, так и из данных, опубликованных в литературе [20], и практически не зависит от чистоты исходного кристалла. По нашему мнению, причина также может заключаться в том, что электрическая активность дислокаций немонотонно зависит от размера петли (длительности деформации). В соответствии с изложенным выше основной вклад в измеряемую концентрацию дефектов будут вносить дислокации с «оптимальным» пробегом, но число таких дислокаций, действительно, может слабо зависеть от их полной плотности.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что специфический спектр энергетических уровней в пластически деформированном кремнии не является неотъемлемым свойством дислокаций, но формируется в процессе их движения по кристаллу или последующего отжига. При этом характерные длины пробега дислокаций, а также температура и длительность отжига, необходимые для формирования такого спектра, существенно зависят от чистоты кристалла по электрически неактивным примесям.

Список литературы

- [1] Л.С. Милевский, Т.М. Мещерякова. ФТТ, **17**, 2200 (1972).
- [2] В.Г. Еременко, В.И. Никитенко, Е.Б. Якимов. ЖЭТФ, **26**, 72 (1977).
- [3] В.Г. Еременко, В.И. Никитенко, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ФТП, **12**, 273 (1978).
- [4] H. Alezander, H. Teichler. Mater. Sci. Technol., **4**, 249 (1991).
- [5] H. Higgs, C.E. Norman, E.C. Lightowers, P. Kingtley. Inst. Phys. Conf. Ser., N 117, 737 (1991).
- [6] Н.А. Дроздов, А.С. Патрин, В.Д. Ткачев. Письма ЖЭТФ, **23**, 651 (1976).
- [7] Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ЖЭТФ, **82**, 509 (1982).
- [8] A. Berg, I. Brough, J.H. Evans, G. Lorimer, A.R. Peaker. Semicond. Sci. Technol., **7**, A263 (1992).
- [9] V. Higgs, T.Q. Zhou, G.A. Rozgonyi. Mater. Sci. Eng. B, **24**, 48 (1994).
- [10] M. Kittler, C. Ulhag-Bouillet, V. Higgs. Mater. Sci. Eng. B, **24**, 52 (1994).
- [11] O.V. Kononchuk, V.I. Nikitenko, V.I. Orlov, E.B. Yakimov. Phys. St. Sol. (a), **143**, K5 (1994).
- [12] E.B. Yakimov, I.E. Bondarenko, N.A. Yarykin. In: *Proc. I Int. School Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology* (Garzau, DDR, 1985) p. 344.
- [13] В.В. Аристов, П. Вернер, И.И. Снигирева, И.И. Ходос, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. ФТП, **20**, 907 (1986).
- [14] S.V. Koveshnikov, O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N.A. Yarykin. Phys. St. Sol. (a), **127**, 67 (1991).
- [15] C. Kisielowski, E.R. Weber. Phys. Rev. B, **44**, 1600 (1991).
- [16] I.E. Bondarenko, V.G. Eremenko, V.I. Nikitenko, E.B. Yakimov. Phys. St. Sol. (a), **60**, 341 (1980).
- [17] V.V. Kveder, Yu.A. Osipyany, W. Schröter, G. Zoth. Phys. St. Sol. (a), **72**, 701 (1982).
- [18] Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов, С.В. Ковешников, О.В. Феклисова. В сбю: *Свойства и структура дислокаций в полупроводниках* (Черноголовка, 1989) с. 209.
- [19] P. Omling, E.R. Weber, L. Montelium, H.M. Alexander, J. Michel. Phys. Rev. B, **32**, 6571 (1988).
- [20] D. Cavalcoli, A. Cavallini, E. Gombia, M. Reiche. Sol. St. Phenomena, **32-33**, 319 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of a deep-level spectrum in a plastically deformed silicon during the expansion of dislocation loops

O.V. Kononchuk, V.I. Orlov, O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N.A. Yarykin*

Institute of Microelectronics Technology Problems, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia