

О рекомбинации и взаимодействии точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si

© Л.И. Федина[¶]

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 1 марта 2001 г.)

На основе детального анализа кинетики роста дефектов {113} межузельного типа в *n*- и *p*-Si при облучении *in situ* в высоковольтном электронном микроскопе JEOL-1250 в работе рассмотрена конкурирующая роль рекомбинации точечных дефектов и их взаимодействия с поверхностью на процесс кластеризации точечных дефектов. Показано, что доминирующее взаимодействие вакансий с поверхностью кристалла является следствием появления энергетического барьера для рекомбинации точечных дефектов в слабо легированных кристаллах Si. В этих условиях сток вакансий на поверхность обеспечивает компенсацию роста энергии кристалла, вызванной разделением пар Френкеля. Большое различие скоростей роста дефектов {113} в *n*-Si и *p*-Si, экспериментально наблюдаемое в условиях доминирования рекомбинации, как предполагается, обусловлено различием энергетических барьеров для рекомбинации. При этом найденные величины барьеров коррелируют с энергией решеточной релаксации вакансии в различном зарядовом состоянии.

Введение

Рекомбинация точечных дефектов и их взаимодействие с поверхностью являются фундаментальными реакциями, управляющими стационарными концентрациями точечных дефектов в Si. Предполагается, что конкуренция этих реакций определяет не только доминирующий тип точечных дефектов при выращивании кристаллов, но и является ключом к управлению процессом образования вторичных микродефектов [1,2]. Однако понимание механизмов этих реакций чрезвычайно затруднено из-за множества противоречивых теоретических и экспериментальных данных, в том числе, касающихся ключевых параметров точечных дефектов, таких как активационные объемы, коэффициенты диффузии, равновесные концентрации и т. д. Из расчетов, представленных, например, в [3,4], следует большой отрицательный релаксационный объем вакансии, который не только компенсирует положительный объем межузельного атома, но в итоге дает отрицательный объем формирования пары Френкеля, что должно было бы приводить к спонтанной генерации пар Френкеля в Si. Это противоречит большой пороговой энергии образования пары Френкеля в кремнии (15 эВ на атом [5]), малой вероятности ее разделения (10^{-3} – 10^{-4} [6]) и, соответственно, малым стационарными концентрациями точечных дефектов при облучении [7]. Считается, что высокая скорость рекомбинации близко связанной пары обусловлена зарядовым состоянием точечных дефектов. Однако и после разделения пары Френкеля, как показано в [7], точечные дефекты в Si эффективно рекомбинируют, так что кинетика роста межузельных кластеров в приповерхностной области кристалла контролируется реакцией аннигиляции 2-го порядка и определяется коэффициентом $k_{iv} = 4\pi r_{iv}/a$, где r_{iv} — радиус сферы, в которой происходит анниги-

ляция точечных дефектов, a — межатомное расстояние. Это плохо согласуется с известными теоретическими представлениями о наличии энергетического барьера около 1 эВ для взаимодействия точечных дефектов, которые, как считается, существуют в Si в растянутых конфигурациях [3,4,8,9]. Наличие этих и многих других противоречий не позволяет приступить к обобщению свойств точечных дефектов, генерированных облучением и термически, и получить желаемый ключ к управлению структурным совершенством Si. Цель данной работы — рассмотрение конкурирующей роли рекомбинации и взаимодействия точечных дефектов с поверхностью на процесс их кластеризации в Si. В основу этого рассмотрения положен детальный анализ *in situ* кинетики роста дефектов в плоскости {113} при облучении электронами в высоковольтном электронном микроскопе (ВЭМ) с энергией 1 МэВ.

Использование в ВЭМ сфокусированного электронного пучка с энергией, превышающей пороговую, позволяет достигать интенсивности облучения (до $6 \cdot 10^{19}$ электрон/см²с), по темпу генерации точечных дефектов сравнимого с имплантацией легких ионов. В сочетании с возможностью просвечивающей микроскопии визуализировать структуру кристалла, включая атомную, этот метод становится очень информативным для изучения реакций точечных дефектов. Это обеспечило значительный прогресс в понимании механизмов взаимодействия точечных дефектов друг с другом и с различными стоками в кристалле [7,10–14]. В настоящей работе с помощью данного метода мы покажем, что принципиального противоречия эксперимента с теоретическими представлениями нет и барьер для рекомбинации разделенных пар Френкеля существует. Однако величина этого барьера зависит от типа и концентрации легирующей примеси и, как предполагается, от структурной конфигурации вакансии и величины ее решеточной релаксации.

[¶] E-mail: fedina@thermo.isp.nsc.ru

Представление о поверхности как мощном рекомбинационном центре является наиболее распространенным в литературе и предполагает равновероятный сток точечных дефектов на поверхность. Действительно, из экспериментов *in situ* по облучению электронами Si в ВЭМ следует, что при толщине естественного оксида на поверхности, не превышающей 1 нм, приповерхностные зоны стока вакансий и межузельных атомов велики и составляют приблизительно 500 и 200–300 нм соответственно [7]. Однако с увеличением толщины оксида до 15–30 нм зона стока для вакансий изменяется слабо, а для межузельных атомов уменьшается до 10 нм. Эти данные положены в основу определения коэффициентов взаимодействия точечных дефектов с поверхностью. Показано, что коэффициент взаимодействия вакансий с окисленной поверхностью Si ($k_{vs} = 0.1–1$) приблизительно на 2 порядка превышает коэффициент взаимодействия межузельных атомов ($k_{is} = 10^{-3}–10^{-2}$) [7]. Это определяет накопление межузельных атомов в приповерхностной зоне облучаемого в ВЭМ кристалла, которые при $T < 600^\circ\text{C}$ кластеризуются в плоскости $\{113\}$ в виде метастабильных конфигураций, подобных конфигурациям атомов в ядре дислокаций. Подробности о конфигурациях межузельных атомов в кристаллах Si и Ge в зависимости от температуры облучения можно найти в работе [7]. В то же время в условиях ионной имплантации точечные дефекты аннигилируют столь эффективно, что только 1 межузельный атом на каждый имплантированный ион остается в кристалле и принимает участие в формировании дефектов межузельного типа и диффузии примеси (один из последних обзоров по данной тематике представлен в [15]). Эта так называемая (+1)-модель полностью пренебрегает стоком вакансий на поверхность и фактически исключает вакансии из участия в диффузии имплантированных примесей. Повышение дозы имплантированных ионов приводит к сильному отклонению от (+1)-модели до (+4.5), т. е. к возрастанию числа запасенных в скоплениях межузельных атомов на каждый ион до 4.5. Это может свидетельствовать как о кластеризации вакансий в имплантированном слое, так и о возникновении стока вакансий на поверхность. В пользу последнего служат результаты, полученные при облучении *in situ* ионами Si^+ в сверхвысоком вакууме в сканирующем туннельном микроскопе [16]. В данной работе показано, что при $T = 20–500^\circ\text{C}$ сток вакансий на атомарно-чистую поверхность предшествует стоку межузельных атомов. Можно предположить, что и при выращивании слитков кремния выход вакансий на поверхность при малой скорости движения фронта кристаллизации обеспечивает в растущем кристалле пересыщение по межузельным атомам. Пользуясь недавно полученными экспериментальными [14] и теоретическими [17] данными о релаксационных объемах точечных дефектов, мы покажем, что в условиях, когда появляется барьер для рекомбинации точечных дефектов, сток вакансий на поверхность может компенсировать рост энергии кристалла, вызванный разделением пар Френкеля.

1. Экспериментальная часть

В работе использовались пластины FZ-Si (*n*-типа) и Cz-Si (*n*- и *p*-типа), ориентации (110), (001) и (111), легированные фосфором и бором, с удельным сопротивлением от 4000 до 0.005 Ом·см. Концентрация кислорода, углерода и фосфора в FZ-Si составляла 10^{16} , $3 \cdot 10^{15}$ и $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Концентрация кислорода, углерода в Cz-Si составляла 10^{18} и 10^{17} см^{-3} соответственно. Вырезанные из пластин диски, диаметром около 2.8 мм, утоньшались с одной стороны с помощью травления в смеси $1\text{HF}+5\text{HNO}_3$ до образования отверстия, вокруг которого возникали прозрачные для электронов области варьируемой толщины. Толщина кристалла определялась по числу экстинкционных контуров, формирующихся на изображении клиновидного кристалла вокруг отверстия в условиях динамической дифракции электронов. Для создания воспроизводимых условий для взаимодействия точечных дефектов с поверхностью все утоньшенные образцы были покрыты слоями SiO_2 или Si_3N_4 с толщиной 15 нм (подробное описание условий проведения экспериментов в ВЭМ представлено в [7]). Облучение электронами с энергией 1 МэВ и интенсивностью $3 \cdot 10^{18}–5 \cdot 10^{19}$ электрон/см²с проведено на JEOL-1250¹ в интервале температур 20–800°С. Контроль температуры осуществлялся термпарой, встроенной в держатель образца.

2. Результаты эксперимента

2.1. Кластеризация точечных дефектов в Si при $T = 20–350^\circ\text{C}$

Подробно процесс кластеризации точечных дефектов в этом интервале температур, включая *in situ* облучение в высокоразрешающем электронном микроскопе (ВРЭМ), описан в [10–12]. При $T = 20^\circ\text{C}$ этот процесс включает совместную кластеризацию точечных дефектов, которая приводит к возникновению аморфных областей в плоскости $\{113\}$. В зависимости от локальной концентрации межузельных атомов эти области трансформируются либо в известные дефекты $\{113\}$ межузельного типа с гексагональной структурой, либо в совершенный кристалл. Это позволило зафиксировать наличие барьера для рекомбинации межузельных атомов с протяженными вакансионными кластерами (около 1 эВ), который обусловлен возможностью формирования метастабильных конфигураций межузельных атомов внутри вакансионного дефекта [12].

¹ Работа на JEOL-1250 выполнена автором в Бельгийском национальном центре по электронной микроскопии (г. Антверпен, Университет RUCA-EMAT) в период 1996–1997 г.г.

2.2. Кинетика роста дефектов {113} в слабо легированных кристаллах Si

Повышение температуры облучения до 500°C приводит к появлению стационарных стадий роста дефектов {113}, которые наступают вслед за короткой ста-

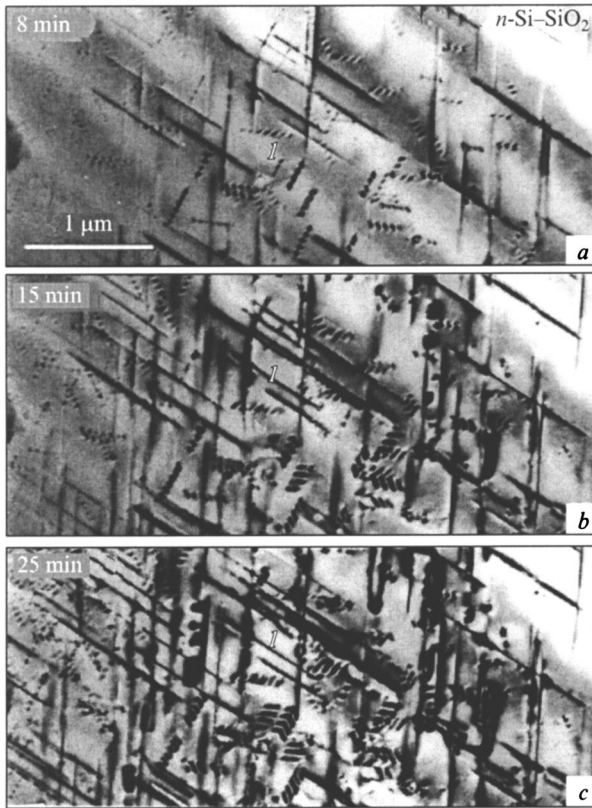


Рис. 1. Последовательные стадии роста дефектов {113} в $n\text{-Si-SiO}_2$ с толщиной Si $h = 0.1\text{--}0.4\text{ мкм}$ и концентрацией атомов фосфора $C_p = 10^{17}\text{ см}^{-3}$, в процессе облучения электронами в высоковольтном электронном микроскопе. Толщина SiO_2 составляет 15 нм. Интенсивность облучения $I = 5 \cdot 10^{18}\text{ электрон/см}^2\cdot\text{с}$; $T = 500^\circ\text{C}$. Время облучения указано на микрофотографиях. Цифрой 1 на снимках $a\text{--}c$ отмечен один и тот же наклонный дефект.

дией ускоренного роста дефектов в направлении $\langle 110 \rangle$. Начальная стадия роста дефектов связана с трубочной диффузией межузельных атомов и подробно рассмотрена в [7]. Благодаря ей размер дефектов в направлении $\langle 110 \rangle$ при $T = 500^\circ\text{C}$ достигает нескольких микрон, что предопределило их первоначальное название как иглообразные дефекты (*rod-like defects*). Стационарная стадия роста дефектов связана с увеличением их размеров в направлении $\langle 332 \rangle$, перпендикулярном оси дефекта $\langle 110 \rangle$, в результате чего дефекты приобретают двумерную форму с габитусом {113}. Продолжительные стационарные стадии роста наблюдаются в $n\text{-Si-SiO}_2$ и $p\text{-Si-SiO}_2$ при низких интенсивностях облучения $I \lesssim 6 \cdot 10^{18}\text{ электрон/см}^2\cdot\text{с}$ и толщине кристалла $h \lesssim 0.5\text{ мкм}$. На рис. 1, $a\text{--}c$ представлена серия электронно-микроскопических изображений дефектов {113} в $n\text{-Si-SiO}_2$, из которой следует, что рост со скоростью $V_{332} = 0.1\text{ нм/с}$ в направлении $\langle 332 \rangle$ не изменяется со временем. Измерения стационарных скоростей роста V_{332} в зависимости от интенсивности облучения I в $n\text{-Si-SiO}_2$ и $p\text{-Si-SiO}_2$, с толщиной Si $h < 0.5\text{ мкм}$, представлены на рис. 2, a . Видно, что для $n\text{-Si}$ зависимость $V_{332}(I)$ близка к линейной ($V_{332} \propto I$), а в $p\text{-Si}$ при $I > 6 \cdot 10^{18}\text{ электрон/см}^2\cdot\text{с}$ отклоняется от линейной и становится корневой ($V_{332} \propto I^{1/2}$).

Более сильные различия в кинетике роста дефектов {113} и их пространственном расположении в $n\text{-Si-SiO}_2$ и $p\text{-Si-SiO}_2$ проявляются при толщине Si $h \gtrsim 1.5\text{--}2\text{ мкм}$ (рис. 2, b). Все дефекты в $n\text{-Si}$ зарождаются и растут в узком ($0.1\text{--}0.2\text{ мкм}$) приповерхностном слое, не прорастая в объем кристалла (рис. 3, $a\text{--}c$). Можно видеть, что на электронно-микроскопических изображениях практически отсутствуют наклонные к поверхности дефекты {113}, прорастающие в объем, которые в тонком $n\text{-Si}$ изображаются в виде узких полосчатых дефектов (рис. 1, дефект 1). Некоторые из дефектов на начальной стадии проникают в объем, но тут же быстро исчезают. Полное их отсутствие наблюдается в особо чистых кристаллах FZ-Si с концентрацией фосфора 10^{12} см^{-3} . Высокая скорость роста дефектов {113} в $n\text{-Si}$ при-

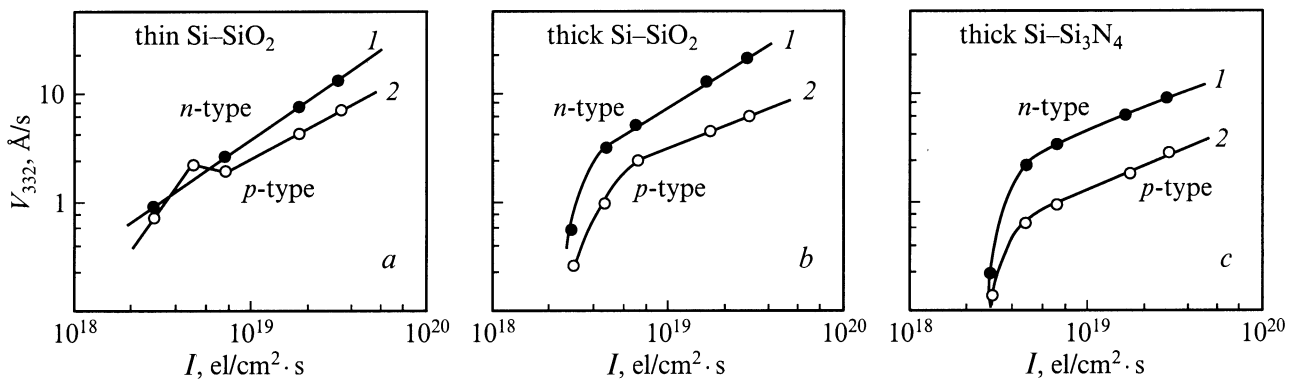


Рис. 2. Зависимости стационарных скоростей роста дефектов {113} V_{332} от интенсивности облучения I в слабо легированных структурах: a, b — Si-SiO_2 , c — $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$; толщина Si h , мкм: a — $0.1 \div 0.4$; b, c — $1.5 \div 2$. Концентрации фосфора и бора 10^{16} см^{-3} .

водит к их быстрому достижению критического размера 200 нм в направлении $\langle 332 \rangle$ и немедленной трансформации в полные дислокационные петли и диполи, которые переползают уже с другой кинетикой, обусловленной изменением конфигураций межузельных атомов в плоскости петель. В то же время очень длинные наклонные дефекты $\{113\}$, проникающие глубоко в объем кристалла, наблюдаются в p -Si (рис. 4, $a-c$). Данные измерений зависимости $V_{332}(I)$ в n, p -Si-SiO₂ и n, p -Si-Si₃N₄ для Si толщиной $h = 1.5-2$ мкм представлены на рис. 2, b, c . Можно видеть, что линейная зависимость $V_{332} \propto I$ наблюдается для n -Si-SiO₂ (рис. 2, b , кривая 1), в то время как корневая зависимость $V_{332} \propto I^{1/2}$ наблюдается в n -Si-Si₃N₄ (рис. 2, c , кривая 1). Отклонение от указанных зависимостей при минимальных значениях I связано с тем, что из-за малого темпа генерации точечных дефектов (около 10^{-7} c^{-1}) реализуется лишь трубочная диффузия межузельных атомов вдоль $\langle 110 \rangle$. В p -Si независимо от типа покрытия на поверхности облучаемых образцов наблюдается за-

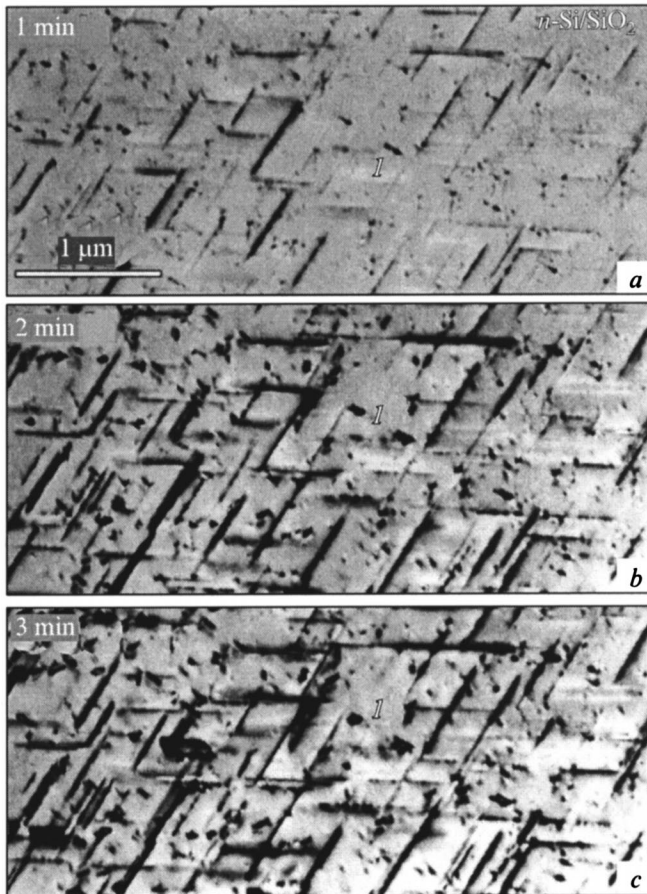


Рис. 3. Последовательные стадии роста дефектов $\{113\}$ в n -Si-SiO₂, с толщиной Si $h = 1.5-2$ мкм и концентрацией атомов фосфора $C_P = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в процессе облучения электронами в ВЭМ. Толщина SiO₂ составляет 15 нм. Интенсивность облучения $I = 3 \cdot 10^{19} \text{ электрон/см}^2 \cdot \text{с}$; $T = 500^\circ \text{C}$. Время облучения указано на микрофотографиях. Цифрой 1 на снимках $a-c$ отмечен один и тот же наклонный дефект.

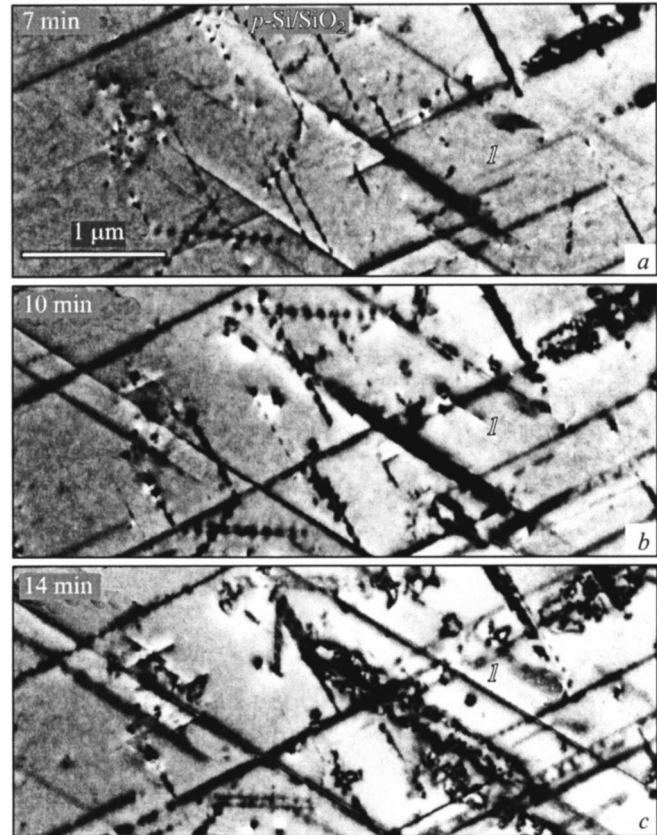


Рис. 4. Последовательные стадии роста дефектов $\{113\}$ в p -Si-SiO₂, с толщиной Si $h = 1.5-2$ мкм и концентрацией атомов бора $C_B = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в процессе облучения электронами в ВЭМ. Толщина SiO₂ составляет 15 нм. Интенсивность облучения $I = 3 \cdot 10^{19} \text{ электрон/см}^2 \cdot \text{с}$; $T = 550^\circ \text{C}$. Время облучения указано на микрофотографиях. Цифрой 1 на снимках $a-c$ отмечен один и тот же наклонный дефект.

кономерность $V_{332} \propto I^{1/2}$ (рис. 2, b, c , кривые 2). Из рис. 2, c также следует, что стационарные скорости роста дефектов $\{113\}$ в n -Si в 3 раза выше, чем в p -Si.

2.3. Кинетика роста дефектов $\{113\}$ в сильно легированных кристаллах Si

В кремнии с концентрацией бора и фосфора $C_{B,P} \gtrsim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ кинетика роста дефектов $\{113\}$ значительно изменяется. На рис. 5, a представлены зависимости $V_{332}(I)$ в n -Si-Si₃N₄ для Si с толщиной $h = 2$ мкм и $C_P = 10^{16}-10^{19} \text{ см}^{-3}$. Можно видеть, что зависимость $V_{332}(I)$ в n -Si-Si₃N₄ очень слабо меняется при изменении C_P в широких пределах. Однако стоит отметить, что в этих кристаллах образуются дислокационные петли и появляются прорастающие в объем наклонные дефекты $\{113\}$. На рис. 5, b представлены зависимости $V_{332}(I)$ в толстых кристаллах p -Si-Si₃N₄ для $C_B = 5 \cdot 10^{15}-2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что с ростом концентрации C_B скорость V_{332} резко уменьшается. Точка 4 на рис. 5, b соответствует значению скорости

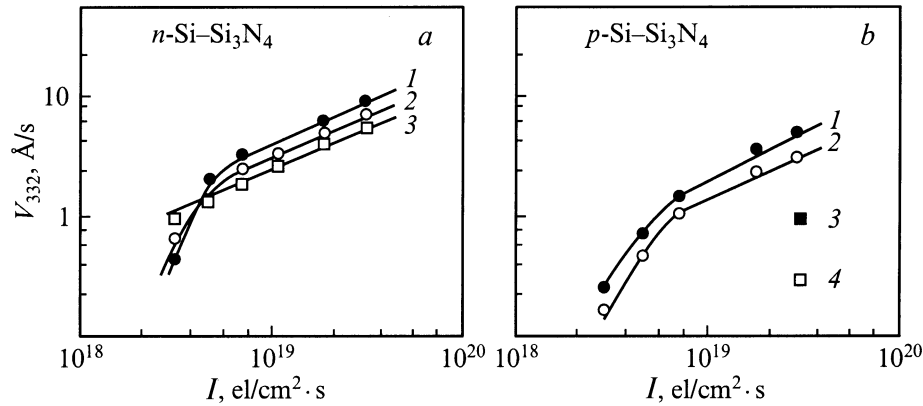


Рис. 5. Зависимости стационарных скоростей роста дефектов $\{113\}$ V_{332} от интенсивности облучения I в $n\text{-Si-Si}_3\text{N}_4$ (a) и $p\text{-Si-Si}_3\text{N}_4$ (b). Толщина Si $h = 1.5\text{--}2$ мкм. На рис. a концентрация фосфора C_P , см^{-3} : 1 — 10^{16} , 2 — 10^{17} , 3 — 10^{19} . На рис. b концентрация бора C_B , см^{-3} : 1 — $5 \cdot 10^{15}$, 2 — 10^{17} , 3 — 10^{18} , 4 — $2.5 \cdot 10^{19}$.

роста дефектов $\{113\}$ в очень тонких кристаллах, тогда как в толстых кристаллах $p\text{-Si}$ с $C_B = 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ зарождение дефектов $\{113\}$ отсутствует. Более подробно процесс кластеризации точечных дефектов в сильно легированных кристаллах Si изложен в работах [7,18].

3. Обсуждение результатов

3.1. О рекомбинации точечных дефектов в Si

Кластеризация точечных дефектов при облучении *in situ* в ВЭМ хорошо описывается с помощью теории скоростей квазихимических реакций, применимость которой к Si и Ge подробно рассмотрена в [7]. В соответствии с этими результатами скорость роста дефектов $\{113\}$ межузельного типа на стационарной стадии облучения может быть дана соотношением

$$V_{332} \approx ak_{id}C_iD_i. \quad (1)$$

Здесь a — межатомное расстояние, $k_{id} = 1\text{--}2$ — коэффициент взаимодействия межузельных атомов с дефектом $\{113\}$, C_i — концентрация межузельных атомов (i) при облучении, отнесенная к концентрации атомов в кристалле, $D_i = \nu_0 \exp(-E_{im}/kT)$ — коэффициент миграции атома i . В зависимости от того, какая реакция — рекомбинации или стока вакансий на поверхность — определяет установление квазиравновесия в кристалле при облучении, могут быть получены простые соотношения для концентраций точечных дефектов. В случае доминирования рекомбинации

$$C_iD_i \approx (PD_v/k_{iv})^{1/2}, \quad (2)$$

в случае доминирования стока вакансий на поверхность

$$C_iD_i \approx P/c_s k_{vs}. \quad (3)$$

Здесь

$$P = k_a z \sigma I \quad (4)$$

— скорость генерации точечных дефектов; k_a — коэффициент прямой рекомбинации близко связанных пар Френкеля ($k_a = 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ [6]); z — число дефектов, генерируемых одним электроном ($z = 1$); σ — сечение смещения атома при упругом соударении с электроном ($\sigma = 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$); c_s — плотность поверхностных стоков; k_{vs} — коэффициент взаимодействия вакансий с поверхностью ($k_{vs} = 0.1\text{--}1$ [7]). Согласно [19], коэффициент рекомбинации точечных дефектов по реакции 2-го порядка

$$k_{iv} = 4\pi r_{iv}/a, \quad (5)$$

а $r_{iv} = 4a$. Из соотношений (1)–(3) следует, что $V_{332} \propto I$ при доминировании стока вакансий на поверхность и $V_{332} \propto I^{1/2}$ при доминировании рекомбинации точечных дефектов.

Наличие экспериментальных зависимостей $V_{332} \propto I$ в $n\text{-Si-SiO}_2$ (рис. 2, a, b) свидетельствует о том, что независимо от толщины кристалла при облучении кинетика роста дефектов $\{113\}$ в $n\text{-Si-SiO}_2$ определяется стоком вакансий на поверхность. Это также свидетельствует о торможении рекомбинации точечных дефектов $n\text{-Si}$. В то же время в $p\text{-Si-SiO}_2$ и в тонком, и в толстом кристалле доминирует корневая зависимость $V_{332} \propto I^{1/2}$, т.е. рост дефектов $\{113\}$ определяется реакцией рекомбинации точечных дефектов. На основе смены типа зависимости $V_{332}(I)$ в тонком $p\text{-Si-SiO}_2$ при $I = 6 \cdot 10^{16}$ электрон/см²·с на рис. 2, a, свидетельствующей о наступлении рекомбинации, можно оценить r_{iv} в $p\text{-Si}$. Используя (4), получаем скорость $P = 3 \cdot 10^{-8}\text{--}3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, что соответствует концентрации генерируемых точечных дефектов около $10^{15}\text{--}10^{16} \text{ см}^{-3}$ или $r_{iv}^p \approx 50\text{--}100 \text{ нм}$. Это существенно больше, чем $r_{iv} \approx 15a \approx 7 \text{ нм}$, оцененное в [6] в предположении кулоновского взаимодействия точечных дефектов, и свидетельствует в пользу упругого характера их взаимодействия при рекомбинации. Тот

факт, что в n -Si–Si₃N₄ и p -Si–Si₃N₄ реализуется корневая зависимость $V_{332}(I)$, и при этом скорости роста в n -Si и p -Si различаются в 3 раза, соответствует различию скоростей рекомбинации точечных дефектов приблизительно в 10 раз, которые в соотношении (2) учитываются коэффициентами k_{iv} .

Очевидно, что при рекомбинации точечных дефектов важную роль могут играть как зарядовые состояния дефектов, так и их решеточные релаксации. Однако трудно сказать определенно, какие типы точечных дефектов доминируют в n - и p -Si при повышенных температурах и участвуют в рекомбинации. Представляется, что большая ясность существует в вопросе о решеточной релаксации точечных дефектов. По данным [3,14], межузельный атом характеризуется большой положительной величиной релаксационного объема $V_i^{rel} = (0.9-0.94)\Omega$ (Ω — объем атома Si в равновесной решетке Si). Для вакансии этот объем V_v^{rel} отрицателен и варьируется от $(-0.25)\Omega$ до $(-0.97)\Omega$ [3,14,17,20]. Недавно выполненные в [17] расчеты *ab initio* с использованием большого кластера (200 атомов) показали, что величина решеточной релаксации вакансии и ее энергия зависят от зарядового состояния вакансии. Для положительно заряженных вакансий (V^+ , V^{++}) релаксационные энергии составляют 0.33 и 0.45 эВ, а для нейтральной вакансии (V^0) — 0.90 эВ. К сожалению, в этой работе не приводятся данные для отрицательно заряженных вакансий. Однако ясно, что появление сильной релаксации вакансии обусловлено захватом ею электронов и является следствием проявления эффекта Яна–Теллера. Результаты, полученные Уоткинсом из экспериментов по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР), также свидетельствуют о вариации стабилизационной энергии Яна–Теллера от 0.4 эВ для V^+ до около 1 эВ для комплексов вакансия–фосфор [21]. Сильная вариация решеточной релаксации вакансии в зависимости от зарядового состояния и отсутствие таких данных для межузельных атомов позволяют предположить, что рекомбинация точечных дефектов в основном определяется структурной конфигурацией вакансии, но не межузельного атома. Учитывая, что межузельный атом также расщеплен [3,4,8,9,13,14], вероятность его рекомбинации с ростом растяжения вакансии должна сильно уменьшаться. Это косвенно подтверждается наличием барьера около 1 эВ для рекомбинации межузельных атомов с протяженными кластерами вакансий в Si, экспериментально обнаруженных *in situ* при облучении ВРЭМ [10–14].

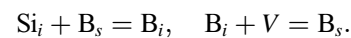
Предполагая, что существует энергетический барьер для рекомбинации разделенных пар Френкеля, выражения для коэффициентов рекомбинации в n - и p -Si можно записать в виде

$$k_{iv}^{p,n} = (k_{iv}^{p,n})^0 \exp(S_{iv}^{p,n}/k) \exp(-E_{iv}^{p,n}/kT), \quad (6)$$

где $S_{iv}^{p,n}$ — энтропия, $E_{iv}^{p,n}$ — энергия релаксации.

Из представленной выше для p -Si оценки $r_{iv}^p \approx 50-100$ нм и выражения (5) следует, что

$k_{iv}^p \approx 1000-2000$. Если в выражении (6) для k_{iv}^p предположить число возможных решеточных положений вокруг вакансии $(k_{iv}^p)^0 = 4$, а величина барьера в p -Si соответствует одной из величин энергии решеточной релаксации положительно заряженных вакансий (V^+ , V^{++}) $E_{iv}^p \approx 0.33-0.45$ эВ, то энтропия $S_{iv}^p \approx (10-11)k$. Такая большая величина S_{iv}^p обычно связывается с растянутыми конфигурациями точечных дефектов и свидетельствует в пользу упругого взаимодействия точечных дефектов при рекомбинации. Из экспериментально найденного соотношения скоростей роста дефектов {113} в n - и p -Si (рис. 2, *c*) следует, что отношение коэффициентов рекомбинации $k_{iv}^p/k_{iv}^n \approx 10$. В предположении неизменных величин $(k_{iv}^{p,n})^0$ и $S_{iv}^{p,n}$ это дает величину барьера для рекомбинации в n -Si $E_{iv}^n \approx 0.5-0.6$ эВ. Очевидно, что наличие повышенного энергетического барьера для рекомбинации в n -Si приведет к установлению повышенных стационарных концентраций точечных дефектов в n -Si и сдвигу зоны роста дефектов {113} к поверхности. Найденная величина E_{iv}^n близка к $E_{iv}^n \approx 0.6-0.8$ эВ, определенной из кинетики зарождения кластеров точечных дефектов в сильно легированном n -Si при $T = 200^\circ\text{C}$ [7,18]. Близость полученных значений для E_{iv}^n , а также слабая зависимость кинетики роста дефектов {113} в n -Si от концентрации фосфора (рис. 5, *a*) свидетельствуют в пользу единого механизма рекомбинации в n -Si. В соответствии с данными Уоткинса [21] это предполагает доминирование в n -Si одного типа сильно релаксированных вакансий. В то же время сильная зависимость кинетики роста дефектов {113} в p -Si от концентрации бора, представленная на рис. 5, *b*, свидетельствует о смене бимолекулярного механизма рекомбинации точечных дефектов на рекомбинацию на атомах бора:



В соответствии с данными [7,18] и результатами настоящей работы можно заключить, что только появление реакции $\text{B}_i + \text{V} = \text{B}_s$ приводит к подавлению стока вакансий на поверхность, в результате чего процесс кластеризации межузельных атомов в сильно легированном p -Si прекращается.

3.2. Сток точечных дефектов на поверхность

В соответствии с [7] преимущественный сток вакансий на окисленную поверхность Si в отсутствие большой концентрации бора связан с тем, что $k_{vs} \gg k_{is}$. Приведенный выше анализ показывает, что рост дефектов {113} межузельного типа, обусловленный стоком вакансий на поверхность, появляется при рекомбинации точечных дефектов, связанной с энергетическим барьером. Основываясь на недавно полученных экспериментальных и теоретических данных о релаксационных объемах точечных дефектов [14,17], можно объяснить, почему именно сток вакансий, а не межузельных атомов

реализуется при интенсивном облучении. Не вдаваясь в детали теоретического анализа, предложенного в [22] для вычисления активационных объемов точечных дефектов, полная энергия кристалла может быть записана в виде

$$E = (1/2) \sum \varphi_{ij} + \sum \varphi_{jk} + ac_1 + bc_1^2, \quad (7)$$

где $(1/2) \sum \varphi_{ij}$ — энергия кристалла, обусловленная решеточным потенциалом взаимодействия между атомами, $\sum \varphi_{jk}$ — энергия приграничной области, ac_1 — вклад, представляющий собой работу по удержанию идеальной решетки в равновесии, bc_1^2 — вклад в упругую энергию кристалла, вызванный смещением атомов в кристалле. Эшелби [23] показал, что увеличение объема ΔV , связанное с конфигурацией решетки в конечном образце и являющееся линейной функцией упругой переменной c_1 , задается соотношением

$$\Delta V = 4\pi a_1 c_1, \quad (8)$$

где a_1 — поправочный силовой фактор.

В качестве сильно упрощенного варианта рассмотрим изменение энергии E , связанное только с изменением объема кристалла за счет генерации пар Френкеля. В соответствии с данными [14] объем формирования разделенной пары Френкеля $V_{i,v}^f$ равен сумме релаксационных объемов межузельного атома и вакансии

$$V_{i,v}^f = V_i^{\text{rel}} + V_v^{\text{rel}} = 0.94\Omega + (-0.5\Omega) = 0.44\Omega,$$

Ω — объем атома в равновесной решетке кремния. Если вакансии не выходят на поверхность, то

$$\Delta V = N_s \Omega (1 + 0.44C_{i,v}),$$

где N_s — число атомов в кристалле, $C_{i,v}$ — число разделенных пар Френкеля, отнесенное к числу атомов в кристалле. Как следует из (7) и (8), это должно приводить к росту энергии кристалла. При выходе вакансии на поверхность объем формирования пары Френкеля становится формально равным объему формирования межузельного атома $V_i^f = (-\Omega) + 0.94\Omega = -0.06\Omega$. В этом случае изменение объема кристалла

$$\Delta V = N_s \Omega (1 - 0.06C_v),$$

где C_v — концентрация вакансий, вышедших на поверхность, отнесенная к числу атомов в кристалле. Такое изменение объема является существенно более выгодным. Соответствующий выигрыш в энергии будет компенсироваться энергией кластеризующихся в виде дефектов $\{113\}$ межузельных атомов, которая мала и не превышает 0.7 эВ на межузельный атом [24]. При выходе межузельного атома на поверхность объем формирования пары Френкеля становится объемом формирования вакансии $V_v^f = \Omega + (-0.5\Omega) = 0.5\Omega$. Соответственно, это приведет к повышению энергии кристалла, как при разделении пары Френкеля в объеме. Лишь в случае выхода обоих дефектов на поверхность $V_{i,v}^f = \Omega + (-\Omega) = 0$,

что равнозначно их рекомбинации на поверхности. Принципиальное неравенство $V_i^f < V_v^f$ должно было бы приводить к меньшей расчетной энергии образования межузельного атома по сравнению с вакансией. Однако анализ литературных данных показывает, что значительные вариации этих энергий связаны с видом используемого в расчетах потенциала, так что соотношение V_i^{rel} и V_v^{rel} , а значит, V_i^f и V_v^f , так же как энергий образования точечных дефектов, может измениться на противоположное [3,4]. Тем не менее из сравнения данных, полученных из первых принципов в рамках локального приближения для функционала электронной плотности (LDA), следует, что энергия межузельного атома в Si составляет 3.35 эВ, а вакансии 3.65 эВ [24,25].

Таким образом, при наличии на поверхности облучаемых кристаллов тонких слоев SiO_2 и Si_3N_4 , когда межузельные атомы не могут выходить на поверхность, сток вакансий на поверхность обеспечивает компенсацию роста энергии кристалла, вызванного разделением пар Френкеля и накоплением точечных дефектов. Следует отметить, что сток вакансий на поверхность поддается не только в присутствии большой концентрации атомов бора, но и, как показано в [14], например, наличием напряжений сжатия (выше -0.3%) в псевдоморфных слоях $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, выращенных на Si. В этих кристаллах рекомбинация точечных дефектов реализуется даже при толщине около 10 нм. Об уменьшении стока вакансий на поверхность также свидетельствуют данные, полученные в настоящей работе (рис. 2, b,c). За счет появления слабых напряжений сжатия в границе раздела Si-Si₃N₄ сток вакансий уменьшается, что обеспечивает проявление рекомбинации в *n*-Si в кинетике роста дефектов $\{113\}$.

Заключение

Рассмотрение роли рекомбинации и взаимодействия точечных дефектов с поверхностью при кластеризации точечных дефектов в Si проведено на основе детального анализа стационарной кинетики роста дефектов $\{113\}$ межузельного типа в зависимости от толщины кристалла и типа покрытия на поверхности (SiO_2 , Si_3N_4), концентрации легирующих примесей (бор, фосфор) и интенсивности облучения электронами в ВЭМ с энергией 1 МэВ. Показано, что более высокие скорости роста дефектов $\{113\}$ в *n*-Si по сравнению с *p*-Si в условиях доминирования рекомбинации обусловлены различием энергетических барьеров для рекомбинации в этих кристаллах: 0.6–0.8 и 0.33–0.45 эВ соответственно. Полученные величины барьеров в *n*- и *p*-Si коррелируют с релаксационными энергиями вакансий в различном зарядовом состоянии. Независимость кинетики роста дефектов $\{113\}$ в *n*-Si от концентрации фосфора предполагает неизменность механизма рекомбинации в этих кристаллах. В то же время сильные изменения в кинетике роста дефектов в *p*-Si с ростом концентрации бора связаны со сменой механизма рекомбинации, в ре-

зультате чего подавляется сток вакансий на поверхность и кластеризация межузельных атомов. С использованием данных о релаксационных объемах точечных дефектов показано, что сток вакансий на поверхность в условиях существования барьера для рекомбинации точечных дефектов обеспечивает компенсацию роста энергии кристалла, вызванной разделением пар Френкеля.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 98-02-17798.

Автор выражает благодарность проф. J. Van Landuyt, директору департамента RUSA-EMAT при Университете Антверпена (Бельгия), за предоставленную возможность работы на JEOL-1250, а также проф. А.Л. Асееву за полезную дискуссию и критические замечания, высказанные при прочтении данной работы.

Список литературы

- [1] V.V. Voronkov. *J. Crystal Growth*, **59**, 625 (1982).
- [2] R. Falster, V.V. Voronkov. *MRS Bulletin*, **25** (6), 28 (2000).
- [3] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T.D. de la Rubia. *Phys. Rev. B*, **55**, 14 279 (1997).
- [4] D. Maroudas, R.A. Brown. *Phys. Rev. B*, **47**, 15 562 (1993).
- [5] Л.И. Федина, А.Л. Асеев, С.Г. Денисенко, Л.С. Смирнов. *ФТТ*, **24**, 2037 (1982).
- [6] А.Л. Асеев, С.Г. Денисенко, Л.И. Федина. *ФТП*, **25**, 582 (1991).
- [7] A. Aseev, L. Fedina, D. Hoehl, H. Barsch. *Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium* (Berlin, Academy Verlag, 1994).
- [8] U. Gösele, T.Y. Tan. *Diffusion in solids, Unsolved Problems* (Zurich, Trans. Tech. Publication, 1992) p. 189.
- [9] Дж. Корбетт, Ж.Бургуэн. *Точечные дефекты в твердых телах* (М., Мир, 1979) с. 9.
- [10] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J. Vanhellefont. *In situ Electron Microscopy in Material Research* (Dordrecht, Kluwer, 1997) ch. 4, p. 63.
- [11] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J. Vanhellefont. *Phil. Mag. A*, **77**, 423 (1998).
- [12] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev, J. Van Landuyt, J. Vanhellefont. *Phys. St. Sol. (a)*, **171**, 147 (1999).
- [13] L. Fedina, A. Gutakovskii, A. Aseev. *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 775 (2000).
- [14] L. Fedina, O. Lebedev, G. Van Tendeloo, J. Van landuyt, O. Mironov, E. Parker. *Phys. Rev. B*, **61**, 10 336 (2000).
- [15] E. Chason, S.T. Picraux, J.M. Poate, J.O. Borland, M.I. Current, T. Diaz de la Rubia, D.J. Eaglesham, O.W. Hollad, M.E. Law, C.W. Magee, J.W. Mayer, J. Melngailis, A.F. Tasch. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6513 (1997).
- [16] P.J. Bedrossian, M.-J. Caturla, T. Diaz de la Rubia. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 176 (1997).
- [17] S. Ögüt, H. Kim, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **56**, R 11353 (1997).
- [18] Л.И. Федина, А.Л. Асеев. *ФТТ*, **32**, 60 (1990).
- [19] А. Дамаск, Дж. Динс. *Точечные дефекты в металлах* (М., Мир, 1966) с. 291.
- [20] A. Antonelli, J. Bernholc. *Phys. Rev. B*, **40**, 10 643 (1989).
- [21] G.D. Watkins. *Radiation Effects in Semiconductors* (N.Y., Plenum Press, 1968) p. 67
- [22] Ю.М. Плишкин. *Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ* (Л., Наука, 1980) с. 100.
- [23] J.D. Eshelby. *J. Appl. Phys.*, **25**, 255 (1954).
- [24] J. Kim, F. Kirchoff, J.W. Wilkins, F.S. Khan. *Phys. Rev. B*, **84**, 503 (2000).
- [25] J. Zhu, T. Diaz de la Rubia, L.H. Yang, C. Mailhot, G.H. Gilmer. *Phys. Rev. B*, **54**, 4741 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

On the recombination and the interaction of intrinsic point defects with the surface during point defect clustering in Si crystal

L.I. Fedina

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Based on a detailed analysis of the {113} defect growth kinetics in various *n*- and *p*-type Si crystal during *in situ* electron irradiation in a high voltage electron microscopy JEOL-1250, the competition between recombination and point defect interaction with the surface has been studied. It is shown, that dominant vacancy interaction with the surface occurs due to appearance of an energy barrier holding recombination of intrinsic point defect in a low doped Si. In this case the interaction of vacancies with the surface prevents the increase in the crystal energy that was caused by Frenkel pairs separation. It is assumed that a large difference experimentally observed under dominant recombination between the growth rates of {113} defects in *n*- and *p*-Si can be related to the difference between the energy barriers preventing recombination of intrinsic point defects. The values of the energy barriers obtained correlate with the relaxation energy of vacancies having various charges.