

PACS numbers: 61.72.Nh, 62.20.D-, 62.40.+i, 81.40.Cd, 81.40.Jj, 81.70.Bt

Дослідження процесів релаксації у природно зістарених монокристалах кремнію

Є. І. Курек, І. Г. Курек, А. В. Олійнич-Лисюк, М. Д. Раранський

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2,
58000 Чернівці, Україна*

У роботі розглянуто вплив тривалого природнього старіння та відпалу при 270°C на поведінку температурно-кінетичних залежностей ефективного модуля зсуву G_{ef} та низькочастотного внутрішнього тертя Q^{-1} кремнію, вирощеного методом Чохральського. Розраховано відношення швидкостей руху дефектів, визначено енергії активації E_i їх руху в інтервалі $\cong 20\text{--}300^\circ\text{C}$ та проаналізовано можливі механізми релаксації дефектної підсистеми під дією напружень, які виникають у кремнії при розпаді пересиченого твердого розчину кисню. В околі 70°C виявлено зміну енергії активації з 0,51 eV на 0,14 eV, зумовлену закріпленням дислокаційних перегинів на точкових дефектах та їх комплексах. Запропоновано методіку неруйнівного способу дослідження мікромеханізмів руху дефектів у кремнії.

In a given article, the influence of long-term natural ageing and annealing at 270°C on the behaviour of temperature–kinetic dependences of the effective shear modulus G_{ef} and the low-frequency internal friction Q^{-1} of silicon grown by means of the Czochralski method is considered. The relations of motion velocities of defects are calculated; certain activation energies E_i of their motion in the interval $\cong 20\text{--}300^\circ\text{C}$ are determined, and possible mechanisms of relaxation of defect subsystem under the action of tensions that arise up in silicon at decomposition of supersaturated solid solution of oxygen are analysed. Near 70°C, the change of activation energy from 0.51 eV to 0.14 eV caused by fixing of dislocation bends on point defects and their complexes is revealed. The technique of non-destructive testing of micromechanisms of defects' motion in silicon is offered.

В работе рассмотрено влияние длительного естественного старения и отжига при 270°C на поведение температурно-кинетических зависимостей эффективного модуля сдвига G_{ef} и низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} кремния, выращенного методом Чохральского. Рассчитаны отношения скоростей движения дефектов, определены энергии активации E_i их движения в интервале $\cong 20\text{--}300^\circ\text{C}$ и проанализированы возможные механизмы релак-

саци дефектної підсистеми под действием напружень, возникающих в кремнии при распаде пересыщенного твёрдого раствора кислорода. При температуре $\cong 70^\circ\text{C}$ обнаружено изменение энергии активации с 0,51 эВ на 0,14 эВ, обусловленное закреплением дислокационных перегибов на точечных дефектах и их комплексах. Предложена методика неразрушающего способа исследования микромеханизмов движения дефектов в кремнии.

Ключові слова: кремній Чохральського, природне старіння, швидкість руху дефектів, ефективний модуль зсуву, внутрішнє тертя.

(Отримано 12 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

Широке використання кремнію в сучасній мікроелектроніці та сонячній енергетиці зробило його одним із найбільш досліджуваних матеріалів. Суттєва зміна електрофізичних властивостей кремнію, вирощеного методом Чохральського (Cz-Si), зазвичай починається при досить високих температурах ($\geq 500^\circ\text{C}$), оскільки підвищення температури збільшує рухливість атомів, наслідком чого є прискорення у кремнії різноманітних процесів [1, 2].

Проте існують роботи, в яких показано, що істотна зміна властивостей Cz-Si можлива і при температурах нижче 300°C , наприклад, зростання коефіцієнта лінійного розширення при $\cong 300^\circ\text{C}$, різке зростання відносного видовження при $\cong 225^\circ\text{C}$, зменшення твердості за Віккерсом в інтервалі $\cong 20\text{--}250^\circ\text{C}$, із подальшим зміцненням матеріалу при $\cong 250\text{--}350^\circ\text{C}$, аномальна поведінка електропровідності в інтервалі $\cong 180\text{--}230^\circ\text{C}$ [3] і т. д. Така зміна властивостей може бути пов'язана не тільки з особливостями будови самого кремнію, але й з початком розпаду у ньому пересиченого твердого розчину кисню (ПТРК), який розпочинається вже при температурах $\cong 250^\circ\text{C}$.

Так в роботі [4] показано, що легування воднем приводить до збільшення швидкості генерації та квазістаціонарних концентрацій малих кисневих кластерів вже при температурах $280\text{--}375^\circ\text{C}$. У роботі [5] при дослідженні зміни температурних спектрів внутрішнього тертя та ефективного модуля зсуву в монокристалічному кремнії в інтервалі $20\text{--}400^\circ\text{C}$, в залежності від часу відпалу при 400°C , були виявлені стійкі максимуми поглинання, зумовлені міграцією точкових дефектів та їх комплексів (термодонорів I-го типу). Крім того, в роботах [6, 7] при дослідженні Cz-Si був виявлений «обернений гістерезис» ефективного модуля зсуву та аномального, не релаксаційного, внутрішнього тертя в інтервалі температур $20\text{--}200^\circ\text{C}$, який пов'язували з наявністю у ньому політипних перетворень.

Такі роботи свідчать про те, що розпад ПТРК у Cz-Si розпочинається при температурах нижче 300°C . При температурах, близьких до кімнатних, Cz-Si є сильно термодинамічно нестабільним через

надмірну кількість кисню, який перебуває у пересиченому твердому розчині, та його низьку дифузійну рухливість. Розпад ПТРК при таких температурах призводить до виникнення значних механічних напруг, руху дефектів, утворення кластерів, дислокаційних петель, дрібних термодонорів внаслідок чого змінюються механічні властивості кристалу [8]. У таких випадках виникає необхідність вивчення динаміки дефектної підсистеми у зразку для того, щоб спрогнозувати поведінку різного типу дефектів у кристалі при експлуатації пристроїв, не руйнуючи сам кристал.

Отже, мета нашої роботи полягає у дослідженні процесів релаксації у природно зістарених монокристалах Cz-кремнію при температурах близьких до кімнатних.

2. ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувались монокристали високо досконалого Cz-кремнію *p*-типу провідності, вирощеного у напрямку $\langle 111 \rangle$ (щільність дислокацій, визначена методом вибіркового травлення $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$). Зразки у вигляді паралелепіпедів, розмірами $1 \times 1 \times (70-90) \text{ мм}^3$ вирізали так, щоб площини (111) збігались із однією із довгих граней зразка [9]. Після виготовлення зразки хімічно полірували (за стандартною методикою), зістарювали при кімнатних температурах на протязі одного року і відпалювали при 270°C упродовж 1 години. Досліджувались температурні і температурно-кінетичні залежності пружних (ефективний модуль кручення G_{ef}) і непружних (внутрішнє тертя Q^{-1}) характеристик. Вимірювання вище зазначених характеристик проводили на напівавтоматичному релаксометрі у вакуумі 10^{-3} Па в інтервалі температур $20-200^\circ\text{C}$ при відносних деформаціях кручення $\gamma \cong (1-3) \cdot 10^4$.

Для кількісного аналізу впливу механічного та температурного полів на монокристали кремнію було використано модель Бейкера, описана в [10]. У цій моделі запропоновано простий алгоритм визначення середніх швидкостей руху дислокацій з амплітудних залежностей внутрішнього тертя. Бейкер скористався пропорційністю амплітудно-залежного декременту δ_h та дефекту модуля пружності $(\Delta M / M)_h$

$$\delta_h = r(\Delta M / M)_h, \quad (1)$$

а також виразом для дислокаційної деформації ε_{dm} :

$$\varepsilon_{dm} = \varepsilon_0 \delta_h / r, \quad (2)$$

де r — коефіцієнт пропорційності, ε_0 — відносна деформація в амплітудно-незалежній області [10].

Швидкість дислокаційної деформації $\dot{\varepsilon}_d$ пропорційна величині дислокаційної деформації ε_{dm} :

$$\dot{\varepsilon}_d = 4f_0\varepsilon_{dm}, \quad (3)$$

де f_0 — частота власних крутильних коливань. Тоді середню швидкість дислокацій V_{av} можна одержати за допомогою співвідношення Орована:

$$\dot{\varepsilon}_d = \Lambda b V_{av}. \quad (4)$$

Ця модель зв'язує дислокаційну деформацію з дефектом модуля пружності $\varepsilon_d = \varepsilon_0(\Delta M/M)$, а швидкість зміни дислокаційної деформації

$$\dot{\varepsilon}_d = 4f_0\varepsilon_d = 4f_0\varepsilon_0 \frac{\Delta M}{M} = \Lambda b V_d \quad (5)$$

— зі швидкістю руху дислокацій V_d під дією зовнішнього механічного поля.

Використовуючи дані співвідношення, можна записати формулу для оцінки швидкості руху дислокацій

$$V_d = \frac{4f_0\gamma_0\Delta f^2 / f^2}{\Lambda b}, \quad (6)$$

де Λ — густина дислокацій, b — вектор Бюргерса. Ця теорія неодноразово використовувалася для пояснення результатів експериментальних досліджень для діамантних металів [11, 12].

Ми спробували адаптувати дану теорію для напівпровідникових кристалів, врахувавши те, що крім дислокаційних перегинів у кремнії рухаються також точкові дефекти та їх комплекси: кімнатних температур та прикладених механічних напруг не вистачає для того, щоб спровокувати рух дислокацій в цілому (подолання бар'єра Пайерлса I роду). Проте при температурах, близьких до кімнатних, рухомими залишаються дислокаційні перегини, які долають бар'єри Пайерлса II роду, починає розпадатись ПТРК, в результаті чого в кристалі утворюються нові дефекти та їх об'єднання. Рух таких дефектів спричиняє мікропластичну деформацію кристалу, що, в свою чергу, не може не відобразитись на ефективних модулях пружності (наприклад, на G_{ef}).

Добре відомо, що

$$G_{ef} = G_H + G_d, \quad (7)$$

де G_H і G_d — модуль Гука та модуль, пов'язаний з рухом дефектів, відповідно. Через те, що $\dot{\varepsilon}_d \propto \Delta G_{ef}/G_{ef}$, за формулами, аналогічними

до (5), (6), можна визначити швидкість руху мікрodefektів, які спричиняють мікропластичну деформацію.

Враховуючи те, що

$$G_{\text{ef}} \propto f^2, \quad (8)$$

ми розрахували та побудували температурні залежності відношення швидкостей руху дефектів V_T/V_r за формулою

$$\frac{V_T}{V_r} = \frac{\left(\frac{f^2 - f_0^2}{f_0^2} \right)_T}{\left(\frac{f^2 - f_0^2}{f_0^2} \right)_r}, \quad (9)$$

де V_T — швидкість руху дефектів при певній температурі T , а V_r — швидкість їх руху при кімнатній температурі, f_0, f — початкова та поточна частота власних згасаючих крутильних коливань зразка відповідно.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для виявлення особливостей поведінки дефектної підсистеми у досліджуваних зразках вивчали температурно-кінетичні залежності пружних та непружних характеристик монокристалічного кремнію.

На рисунку 1 представлено температурні залежності G_{ef} (а), відношення швидкостей руху дефектів V_T/V_r (б) та $\ln(V_T/V_r)$ (в) у Cz-кремнії після виготовлення зразків, хімічного полірування для видалення пошкодженого шару та тривалого природного старіння.

Як видно з рисунку 1, із зростанням температури залежність $G_{\text{ef}}(T)$ (див. (8)) вище 70°C відхиляється від лінійної (рис. 1, а). Відмітимо, що залежність коефіцієнтів термічного розширення відхилялась при нагріванні від лінійної залежності при значно вищих температурах [3]. Нелінійність кривої $G_{\text{ef}}(T)$ свідчить про інтенсивний рух дефектів у кремнії в досліджуваному інтервалі температур та значний внесок деформаційної складової G_d в модуль пружності. При цьому вузька петля гістерезису на температурних залежностях G_{ef} вказує на те, що при нагріванні та охолодженні характер руху дефектів дещо відрізняється.

Енергії активації руху дефектів у кремнії можна розрахувати, врахувавши те, що температурні залежності швидкості їх руху практично для всіх типів дефектів мають експоненціальний характер [13, 14]:

$$\frac{V_T}{V_r} \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (10)$$

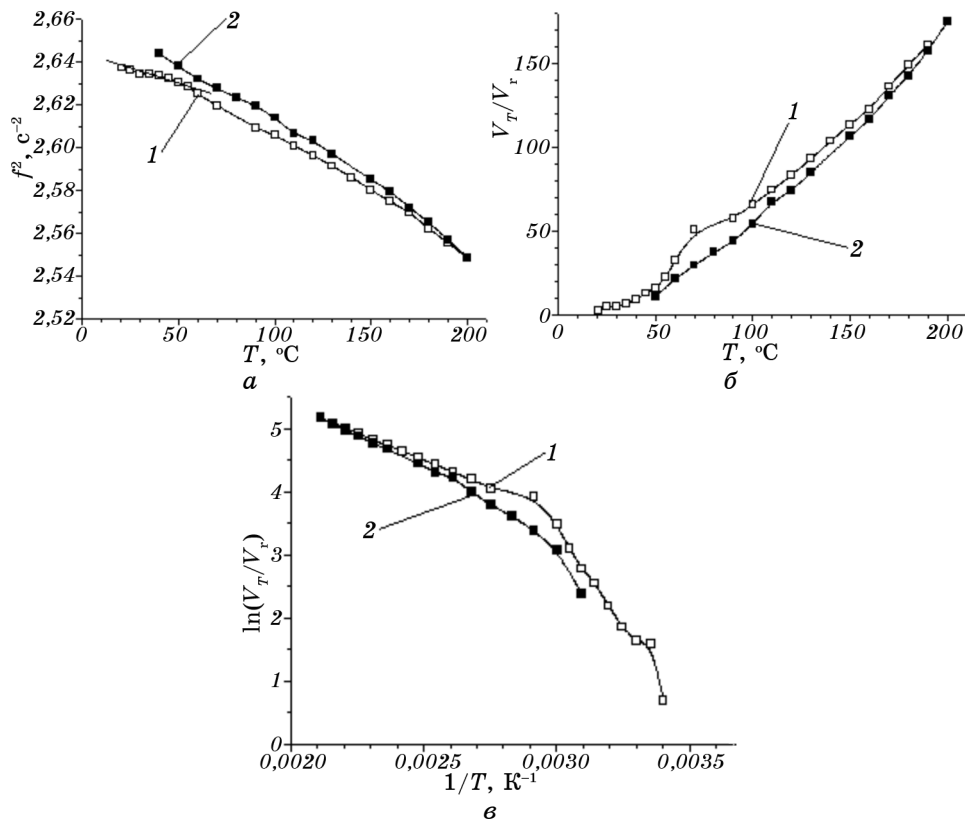


Рис. 1. Температурні залежності $G_{ef} \propto f^2$ (а), відношення швидкостей руху дефектів V_T/V_r (б) та $\ln(V_T/V_r)$ (в) у кремнії після хімічного полірування та 1 року природного старіння. Крива 1 — нагрівання, 2 — охолодження.

де k — Больцманнова стала, а E_i — енергії активації, яких можна визначити, прологарифмувавши (10).

Наявність двох ділянок (з різними кутами нахилу) на температурних залежностях $\ln(V_T/V_r)$ може свідчити про зміну характеру руху дефектів у кремнії поблизу 70°C із зменшенням енергії активації з 0,51 еВ на 0,14 еВ (рис. 1, в).

Отримані значення енергій активації дозволяють припустити, що при температурах, нижчих за 70°C , рухаються дислокаційні перегини, які при підвищенні температури поступово закріплюються на точкових дефектах, оскільки енергія активації руху дислокаційних перегинів через бар'єри Пайерлса II роду в кремнії становить 0,5 еВ [15], а енергія активації відриву дислокаційних перегинів від точкових дефектів — $\cong 0,1$ еВ [16].

Відпал при 270°C (рис. 2) призводить до повного блокування дислокаційних перегинів, які активувалися нижче 70°C : і при нагрі-

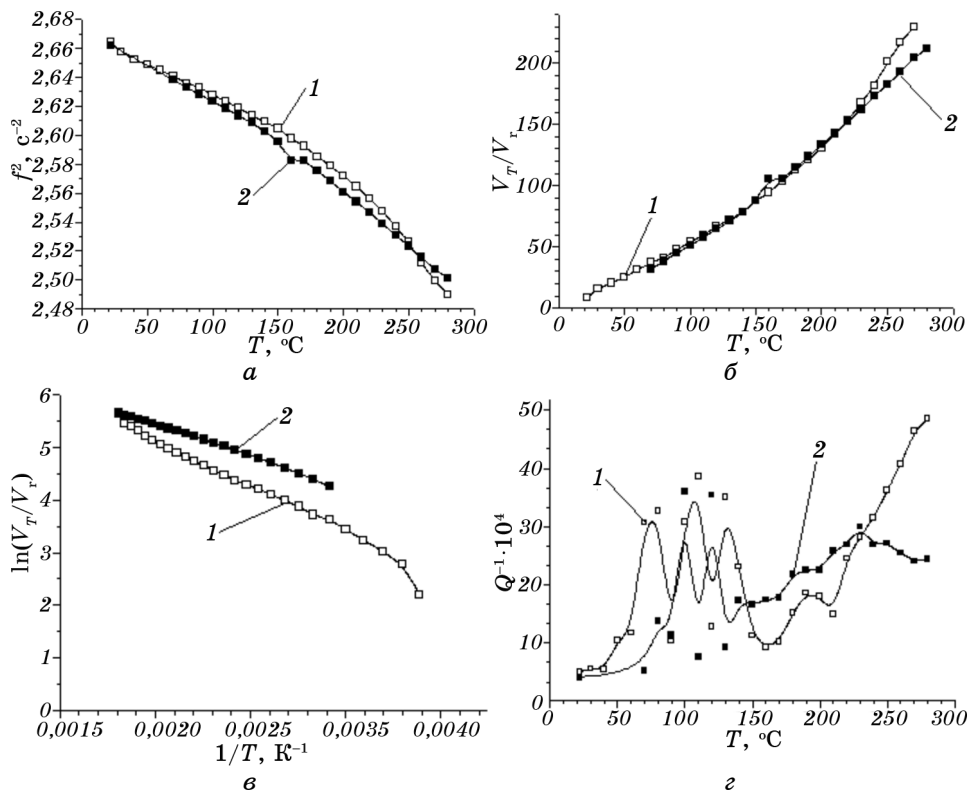


Рис. 2. Температурні залежності G_{ef} (а), відношення швидкостей руху дефектів V_T/V_r (б), $\ln(V_T/V_r)$ (в) та Q^{-1} (г) у кремнії після хімічного полірування, природного старіння впродовж одного року та відпалу при 270°C впродовж 1 години. Крива 1 — нагрівання, 2 — охолодження.

ванні, і при охолодженні зміна енергії активації руху деформаційних дефектів не перевищує $0,15$ еВ. Тобто, після відпалу при 270°C в усьому досліджуваному інтервалі температур дислокаційні перегини рухаються в оточенні точкових дефектів, відриваючись або закріплюючись на них.

Основною причиною такого руху, скоріш за все, є значні механічні напруги, які виникають в результаті розпаду ПТРК в кремнії при температурах, близьких до кімнатних [11]. Про це свідчать також максимуми на кривих $Q^{-1}(T)$ (рис. 2, г). Такий рух дефектів у свою чергу створює умови для релаксації цих напруг. Справді, розпад ПТРК зазвичай починається поблизу дефектних місць (наприклад, дислокацій) за рахунок підвищення концентрації атомів кисню. Тому рух дислокаційних перегинів, який спостерігається при повторному нагріванні, контролюється точковими дефектами.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в роботі запропонована методика неруйнівного способу дослідження руху дефектів у Cz-кремнії при температурах, близьких до кімнатних, на основі аналізу його пружних та непружних характеристик. Показано, що при цих температурах у Cz-кремнії відбувається рух дислокаційних перегинів, які долають бар'єри Пайерлса II роду, та закріплення їх на точкових дефектах, утворених в результаті розпаду пересиченого твердого розчину кисню.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Lanno and E. Burguen, *Tochechnyye Defekty v Poluprovodnikakh: Teoriya (Point Defects in Semiconductors: Theory)* (Moscow: Mir: 1984) (Russian translation).
2. O. V. Panchenko, V. P. Ivaschenko, I. F. Chervonyu, and L. P. Osipova, *Teoriya i Praktika Metallurgii*, No. 1/2: 78 (2011) (in Russian).
3. V. M. Glazov, V. B. Koltsov, V. Z. Kutsova, and A. R. Regel, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **25**, No. 4: 588 (1991) (in Russian).
4. V. P. Markevich, L. P. Murin, J. L. Lindström, and M. Suezawa, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **34**, No. 9: 1039 (2000) (in Russian).
5. V. V. Motskin, A. V. Oleynich-Lysuk, N. D. Rarans'ky, and I. M. Fodchuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **36**, No. 9: 1035 (2002) (in Russian).
6. A. V. Oleynich-Lysuk, N. P. Bewley, and I. M. Fodchuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **37**, No. 11: 1337 (2003) (in Russian).
7. A. V. Oleynich-Lysuk, B. I. Gutsulyak, and I. M. Fodchuk, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **39**, No. 7: 769 (2005) (in Russian).
8. V. M. Babich, N. I. Bletska, and E. F. Venger, *Kislород v Monokristallakh Kremniya (Oxygen in Single Crystals of Silicon)* (Kiev: Inter LTD: 1997) (in Russian).
9. B. I. Gutsulyak, A. V. Oleynich-Lysuk, and I. M. Fodchuk, *Naukovyy Visnyk Chernivets'kogo Universytetu. Fizyka. Elektronika*, No. 268: 5 (2005) (in Ukrainian).
10. A. B. Lebedev, *Fizika Tverdogo Tela*, **41**, No. 7: 1214 (1999) (in Russian).
11. A. V. Oleynich-Lysuk and N. D. Rarans'ky, *Fizika Tverdogo Tela*, **54**, No. 3: 417 (2012) (in Russian).
12. E. I. Kurek, A. V. Oleynich-Lysuk, and N. D. Rarans'ky, *Pis'ma v Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **37**, No. 24: 1 (2011) (in Russian).
13. E. I. Kurek, I. G. Kurek, A. V. Oleynich-Lysuk, and N. D. Rarans'ky, *Fizika Tverdogo Tela*, **55**, No. 10: 1897 (2013) (in Russian).
14. V. V. Kveder, Yu. A. Osip'yan, and A. I. Shalukin, *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, **83**, No. 2: 699 (1982) (in Russian).
15. A. A. Skvortsov, A. M. Orlov, V. A. Frolov, and A. A. Solov'ev, *Fizika Tverdogo Tela*, **42**, No. 11: 1998 (2000) (in Russian).
16. L. N. Aleksandrov and M. I. Zotov, *Vnutrennee Trenie v Poluprovodnikakh (Internal Friction in Semiconductors)* (Novosibirsk: Nauka: 1979) (in Russian).