

На правах рукописи

Хорошева Мария Анатольевна

Взаимодействия дислокаций с примесями и дефектами в кремнии и их влияние на электронные свойства кремния

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Черноголовка - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Научный руководитель:

Кведер Виталий Владимирович
доктор физико-математических наук,
член-корр. РАН, профессор

Официальные оппоненты:

Красильник Захарий Фишелевич
доктор физико-математических наук,
профессор, директор
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
микроструктур Российской академии наук

Вывенко Олег Федорович
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования Санкт -
Петербургский государственный университет

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита диссертации состоится «7» декабря 2015 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета Д 002.1000.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://issp3.issp.ac.ru/main/dis-council.html> ИФТТ РАН
Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.1000.01
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

© Хорошева М.А., 2015
©ИФТТ РАН, 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие современной цивилизации сопровождается неуклонным ростом энергопотребления в пересчете на одного человека. При этом, как известно, запасы доступных ископаемых ресурсов, используемых сейчас для производства энергии, ограничены, и при нынешних темпах потребления удобных для добычи месторождений углеводородов хватит лишь на несколько десятилетий. Выход из создавшейся ситуации состоит в параллельном развитии энергосберегающих технологий и альтернативной, «возобновляемой» энергетики. На долю фотовольтаических преобразователей солнечного света в электроэнергию («солнечных элементов») пока приходится лишь малая доля от общего объема вырабатываемой электрической энергии, но она экспоненциально растет [1].

Одной из основных задач, стоящей сейчас перед производителями солнечных батарей является повышение КПД солнечных элементов при дальнейшем снижении их себестоимости в пересчете на единицу производимой ими мощности. Для повышения КПД требуется уменьшение отражения солнечных лучей от поверхности фотоэлемента, уменьшение сопротивления контактов, и увеличение длины диффузии L_D неосновных носителей тока.

Более 80% солнечных элементов изготавливается из кремния. В современном высокочистом монокристаллическом кремнии, производимом для нужд микроэлектроники, длина диффузии неосновных носителей составляет более миллиметра, что обеспечивает КПД до 25%. Однако, такой кремний слишком дорог для наземной солнечной энергетики. Поэтому используется более дешевый, но более грязный кремний, а для изготовления из него солнечных элементов с высокими КПД используется так называемая «инженерия дефектов» - специальные технологические приемы, основанные

на хорошем знании свойств дефектов и примесей и реакций между ними и позволяющие увеличивать диффузионную длину L_D за счет собирания дефектов и примесей в специально отведенных местах или снижения рекомбинационной активности дефектов за счет различных реакций между ними.

«Инженерия дефектов» сейчас довольно хорошо разработана для монокристаллического кремния, не имеющего ни дислокаций, ни границ зерен. Однако для удешевления солнечных элементов все в большей мере сейчас используется более дешевый поликристаллический кремний, содержащий значительное количество дислокаций как внутри зерен, так и в малоугловых границах зерен.

Как известно, дислокации в кремнии в случае отсутствия на них дефектов или примесей с глубокими энергетическими уровнями, слабо влияют на время жизни неосновных носителей [2-4]. Однако в реальных кристаллах дислокации могут иметь в их ядрах некоторые примеси или специфические дефекты, имеющие глубокие уровни в запрещенной зоне. В этом случае они становятся очень активными центрами электрон-дырочной рекомбинации. Кроме того, дислокации, вступая в реакции с точечными дефектами и примесями, существенно влияют и на поведение последних. Помимо этого, движение дислокаций может приводить к генерации других точечных дефектов [5-7]. Все это следует учитывать в «инженерии дефектов» в случае кремния с дислокациями.

Таким образом, развитие методов «инженерии дефектов» для кремния содержащего дислокации требует проведения исследований фундаментального характера, направленных на получение знаний о:

- Взаимодействиях и реакциях примесей и точечных дефектов с дислокациями и об энергиях связи различных примесных атомов с дислокациями.

- Электронных свойствах дислокаций с захваченными на них примесями и свойствах примесей на дислокациях.
- Процесах генерации точечных дефектов при движении дислокаций, концентрации этих дефектов и их свойствах.

При этом наиболее интересны примеси переходных металлов. Именно примеси переходных металлов зачастую ответственны за величину L_D в кремнии, поскольку их атомы имеют очень высокие коэффициенты диффузии, они, как правило, имеют глубокие электронные уровни в запрещенной зоне и обеспечивают быструю электрон-дырочную рекомбинацию, и часто присутствуют в дешевом кремнии «солнечного» качества в довольно большом количестве.

К сожалению, несмотря на большое число исследований, направленных на изучение природы глубоких электронных уровней дислокаций в кремнии [6-9], понимание природы дислокационных дефектов, ответственных за эти электронные уровни не достигнуто. На сегодняшний день в литературе практически отсутствуют данные об энергетическом положении примесей атомов переходных металлов, захваченных дислокациями. Данные об энергии связи этих примесей с дислокациями также очень скудны. Однако без знаний о взаимодействии примесей с дислокациями и электронных свойствах примеси на дислокациях трудно говорить об «инженерии дефектов» в кремнии с дислокациями.

Именно таким исследованиям и посвящена настоящая диссертация. Актуальность таких исследований следует из всего вышесказанного.

В работе были решены следующие задачи:

1. Исследование зависимости концентрации дефектов с глубокими электронными уровнями на дислокациях в n-Si от пути, пройденного дислокациями, термической предыстории и скорости движения дислокаций при температуре 600°C.

2. Исследование дефектов, возникающих при движении дислокаций в их плоскостях скольжения и их взаимодействия с атомами примесей переходных металлов на примере золота и никеля в качестве модельных примесей.

3. Исследование влияния взаимодействий дислокаций с атомами никеля и золота на электронные свойства дислокаций.

Для этого были проведены исследования электрических свойств дислокаций в образцах с небольшой и хорошо контролируемой плотностью дислокаций. В этом случае мы имели возможность разделить вклад самих дислокаций и точечных дефектов, которые возникают в процессе движения дислокаций. Для исследования электронных свойств приготавливаемых образцов мы использовали, в основном, два метода: нестационарную емкостную спектроскопию глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy – DLTS) и измерения тока, наведенного сфокусированным лазерным лучом при сканировании им поверхности образцов (Light Beam Induced Current – LBIC). Первый метод дает информацию о концентрации и энергетических уровнях электрически активных дефектов, а второй – о скорости электрон-дырочной рекомбинации в разных областях образца.

Понятно, что для исследования образцов кремния с малой плотностью дислокаций нужно иметь бездефектные исходные кристаллы. Поэтому все используемые в работе кристаллы кремния были предварительно исследованы методом DLTS на предмет наличия различных ростовых дефектов. Для этого был использован как традиционный метод определения концентрации ростовых вакансионных дефектов по диффузии атомов золота [10] и предложен новый метод, детектирования этих дефектов, основанный на диффузии никеля.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты по влиянию скорости движения дислокаций на концентрацию дефектов с глубокими уровнями на дислокациях в кремнии n-типа.
2. Определение природы, концентрации и свойств дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций.
3. Определение электронных свойств дислокаций с захваченными на них атомами золота и никеля.

Научная новизна:

1. Обнаружено, что концентрация глубоких дефектов на дислокациях, ответственных за «С-линию» в спектрах DLTS, резко падает даже после кратковременного движения дислокаций с достаточно большой скоростью. Это означает, что «С-линия» обусловлена атомами некой примеси, собранной дислокацией, когда она движется медленно или не движется. При движении дислокации с большой скоростью, атомы примеси не успевают двигаться вместе с ней, что приводит к уменьшению их концентрации на дислокации.

Показано, что после диффузии никеля значительно увеличивается рекомбинационная активность дислокаций и концентрация «С-дефектов», ответственных за «С линию» в спектре DLTS.

2. Установлено, что в ряде случаев, когда дислокации имеют большую концентрацию дефектов на единицу их длины, в спектрах DLTS наблюдается необычный «отрицательный» сигнал DLTS. Он может быть объяснен за счет эффекта туннелирования электронов вдоль дислокации по электронным состояниям дефектов.

3. Обнаружено, что при движении дислокаций в кремнии при температуре 600°C в их плоскостях скольжения образуется большое число электрически неактивных точечных дефектов, которые сохраняются даже

после отжига при 830°C и могут быть выявлены по их взаимодействию с атомами золота: $Au_i + V_{x_{\text{trail}}} \Rightarrow Au_s + x$.

Экспериментально полученные профили концентрации золота хорошо согласуются с расчетными профилями в предположении, что эти дефекты соответствуют неким вакансионным комплексам.

4. На основе анализа данных DLTS и LBIC в образцах с дислокациями после диффузии в них золота, показано, что атомы золота на дислокациях электрически не активны.

5. Разработана новая методика определения концентрации вакансионных дефектов, образующихся в процессе роста монокристаллов кремния, основанная на измерении концентрации атомов никеля в узлах решетки кремния методом DLTS после диффузии никеля с поверхности кремния.

6. Предложена методика определения энергии связи вакансионных комплексов, используя их реакцию с переходными металлами: $M_i + V_x \Rightarrow M_s + x$. Обнаружено, что для вакансионных комплексов, образующихся при движении дислокаций реакция с атомами никеля энергетически не выгодна, что позволяет предположить, что энергия их связи больше 2.5эВ.

Практическая значимость:

Полученные в работе результаты не только расширяют фундаментальные знания о свойствах примесей на дислокациях в кремнии и генерации точечных дефектов при движении дислокаций, но и дают существенную информацию для совершенствования технологий, связанных с «инженерией дефектов» при производстве солнечных элементов из кремния, содержащего дислокации.

В частности, в работе показано, что в процессе движения дислокаций при относительно низких температурах (порядка 600°C) в плоскостях скольжения дислокаций образуются некие термически стабильные

вакансионные комплексы. Хотя большая часть этих комплексов электрически неактивна, но, вступая в реакции с атомами переходных металлов, они могут увеличить концентрацию электрически активных атомов этих металлов, что может привести к уменьшению времени жизни неосновных носителей в кремнии. Поскольку дислокации в «солнечном кремнии» могут двигаться при остывании кристаллов за счет термических напряжений, создавая вакансионные дефекты в плоскостях своего скольжения, то при дальнейших обработках кристалла такие дефекты могут повлиять на КПД солнечных батарей. Таким образом, эти вакансионные комплексы могут существенно повлиять на поведение примесей переходных металлов, и, стало быть, должны учитываться при конструировании технологических процессов и «инженерии дефектов».

Существенным для практики результатом является также вывод о том, что «С-дефекты» на дислокациях связаны с атомами никеля. Никель в кремнии, как правило, растворен в виде электрически неактивных межузельных атомов, которые даже при быстром охлаждении собираются в небольшое число преципитатов силицида никеля, слабо влияющих на среднее время жизни неосновных носителей. Поэтому, примесь никеля обычно не считалась опасной для КПД солнечных элементов. Однако, при наличии дислокаций, ситуация сильно меняется. Атомы никеля, собранные на дислокациях, значительно увеличивают рекомбинационную активность дислокаций, что следует учитывать. В отличие от атомов никеля, атомы золота «предпочитают» занимать положение в узле решетки кремния, давая глубокие уровни в запрещенной зоне кремния. Как показано в данной работе, уменьшить рекомбинационную активность золота можно собрав его на дислокациях. Таким образом, результаты исследования электронных свойств дислокаций с захваченными на них атомами золота (никеля) могут быть использованы для развития «инженерии дефектов» в кремнии с дислокациями.

Личный вклад автора состоит в подготовке образцов для исследования, непосредственном выполнении измерений, обработке и анализе экспериментальных данных, участии в обсуждении и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Апробация работы

Результаты диссертации были доложены на следующих конференциях:

1. Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology «GADEST 2007» Erice, Italy, 2007г.;
2. V Международная конференция и IV школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний 2008», Черноголовка, 2008г.;
3. Extended Defects in Semiconductors «EDS 2008», Poitiers, France, 2008г.;
4. Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology «GADEST 2009» Döllnsee, Germany, 2009г.;
5. VI Международная конференция и V школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний 2009», Нижний Новгород, 2009г.;
6. VII Международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2010», Нижний Новгород, 2010г.;
7. Вторые Московские Чтения по проблемам прочности материалов посвященные 80-ти летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна, Черноголовка, 2011г.;

8. XI Российская конференция по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2013г.;

9. X Конференция и IX Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2014», Иркутск, 2014г.;

10. Extended Defects in Semiconductors (EDS 2014), Göttingen, Germany, 2014г.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 107 наименований. Объем диссертации составляет 135 страниц и включает 53 рисунка и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дается общая характеристика работы, обоснована актуальность исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту. Также представлены сведения об апробации результатов работы. По результатам работы опубликовано 4 статьи в отечественном и зарубежных реферируемых научных журналах. Список публикаций представлен в конце автореферата.

В Главе 1 представлен литературный обзор, посвященный основным структурным и электронным свойствам дислокаций в кремнии. Приведены результаты, проведенных ранее методом DLTS исследований образцов кремния с дислокациями, а также характеристики, такие как положение в запрещенной зоне и сечение захвата наблюдаемых глубоких состояний в пластически деформированном n- и p-типа кремнии. Рассмотрены

особенности взаимодействия примесей переходных металлов с дислокациями.

Поскольку в работе для исследования влияния атомов переходных металлов на электронные свойства дислокаций в качестве модельных примесей использовались золото и никель, в Главе 1 представлены данные о растворимости этих примесей, рассмотрены механизмы их диффузии, а также электрические свойства атомов золота и никеля в кремнии.

Отдельный пункт главы посвящен методу определения концентрации ростовых дефектов в кремнии по диффузии атомов золота.

В Главе 2 приведены исходные характеристики образцов, использованных в работе, описаны методы создания необходимой дислокационной структуры. Для устранения последствий случайного загрязнения образцов примесями переходных металлов в некоторых случаях образцы после деформации подвергались алюминиевому геттерированию, процедура которого также описана в этой Главе. Описаны режимы, использованные для проведения экспериментов по диффузии золота и никеля.

Рассмотрены основные методы исследования, использованные в работе: метод нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и метод измерения тока, наведенного лазерным пучком (LBIC). Приведены уравнения, используемые для компьютерного моделирования процессов диффузии в образцах кремния с дислокациями и без дислокаций, с помощью которых анализировались профили концентрации атомов золота и никеля, полученные в эксперименте.

Главы 3-5 представлены основные экспериментальные результаты, полученные в рамках данной работы и их интерпретация.

В Главе 3 рассмотрена новая методика детектирования неравновесных вакансионных дефектов и оценки энергии связи вакансий в них. Методика основана на измерении методом DLTS концентрации электрически активных

атомов переходных металлов после проведения диффузии этих металлов с поверхности. Если реакция $M_1 + V_x \Rightarrow M_s + x$ (M - атом переходного металла, V_x – некий вакансионный комплекс) идет, то энергию, необходимую для «отрыва» вакансии от комплекса V_x можно оценить из выражения: $E_{V_x} < E_{V_{ac}} + \Delta E_{M_i-s}$, где $E_{V_{ac}}$ – энергия одиночной вакансии, ΔE_{M_i-s} – разница в энергии атома металла в междоузлии и в узле решетки кремния.

Используя в качестве металла никель, данная методика была апробирована для вакансионных дефектов, образующихся в процессе роста кристаллов FZ-Si.

Для определения неравновесной концентрации ростовых вакансионных дефектов в исследуемом кристалле и последующей оценки эффективности нового метода использовалась стандартная методика, основанная на диффузии золота, которая позволяет определить концентрацию вакансионных дефектов из зависимости концентрации атомов золота в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь образца после диффузии золота [10]. Эксперименты по диффузии золота показали, что на расстоянии $l \approx (1-10)$ мм в нашем кристалле кремния концентрация вакансионных дефектов $[V_x] \leq 10^{10}-10^{11} \text{ см}^{-3}$, и резко возрастает при $l > 12$ мм. В глубине кристалла $[V_x] \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Так как разница в энергии атома золота в междоузлии и в узле решетки кремния ΔE_{Au_i-s} , рассчитанная из энергии активации температурных зависимостей растворимостей атомов золота в узлах решетки и в междоузлиях, составляет $\Delta E_{Au_i-s} = 2.7 - 1.9 = +0.8 \text{ эВ} > 0$, атомы золота способны «вытеснить» даже собственные атомы кремния из решетки и занять их место и без участия вакансий. Для атомов золота выигрыш в энергии E_{gain} в реакции $Au_i + V_x \Rightarrow Au_s + x + E_{gain}$ будет положительным практически для всех вакансионных комплексов, т.е. реакция с золотом позволяет определить полную концентрацию практически всех имеющихся вакансионных комплексов. Однако этот метод имеет ряд недостатков: во-первых метод трудоемок, так как для аккуратного определения концентрации

вакансий требуется измерение профиля концентрации Au_s и последующий аккуратный анализ полученных данных с использованием компьютерных симуляций этого профиля; во-вторых, необходимо тщательно выбрать температуру и время диффузии, чтобы концентрация атомов золота достигла величины порядка концентрации вакансий на разумно большой глубине, позволяющей достаточно точно измерить профиль $[Au_s]$.

Для атомов никеля $\Delta E_{Ni-s} = 1.68 - 3.1 = -1.42$ эВ. Перейти из межузельного положения в положение в узле атом никеля может только за счет реакции с вакансионным дефектом. Но атомы межузельного никеля будут взаимодействовать только с теми вакансионными дефектами, энергия связи которых не слишком велика. Это означает, что если реакция $Ni_i + V_x \Rightarrow Ni_s + x$ идет, то использование диффузии никеля даст более удобный метод определения концентрации ростовых дефектов для практического использования, чем диффузия золота. В отсутствие вакансионных дефектов концентрация $[Ni_s]$ будет мала, и не будет маскировать влияние вакансионных дефектов на концентрацию $[Ni_s]$. Поскольку концентрация $[Ni_s]$ должна напрямую отражать концентрацию $[V_x]$ этот метод может значительно упростить процедуру определения концентрации вакансионных дефектов.

На Рис.1 приведены зависимости концентрации никеля $[Ni_s]$ от расстояния l от края кристалла, измеренные на глубине $d=20$ и 50 мкм методом DLTS после диффузии никеля при (1): $T_{dif}=500^\circ C$, $t_{dif}=90$ мин, (2): $T_{dif}=600^\circ C$, $t_{dif}=60$ мин, и (3): $T_{dif}=650^\circ C$, $t_{dif}=40$ мин. Из Рис.1 видно, что на расстоянии $l < 10$ мм от края кристалла при всех температурах диффузии, концентрация $[Ni_s]$ не превышает 10^{10} см^{-3} . При $l > 11$ мм концентрация $[Ni_s]$ резко возрастает на три порядка, достигая максимума порядка 10^{13} см^{-3} при $l \approx 15$ мм. Что полностью совпадает с результатами, полученными с использованием стандартной методики.

Зависимости $[Ni_s]$ от l для используемых в эксперименте температур 500-650°C практически совпадают. Это является дополнительным аргументом, убеждающим в том, что концентрация $[Ni_s]$ соответствует начальной концентрации вакансионных дефектов $[Vx]_{init}$ в данном месте образца.

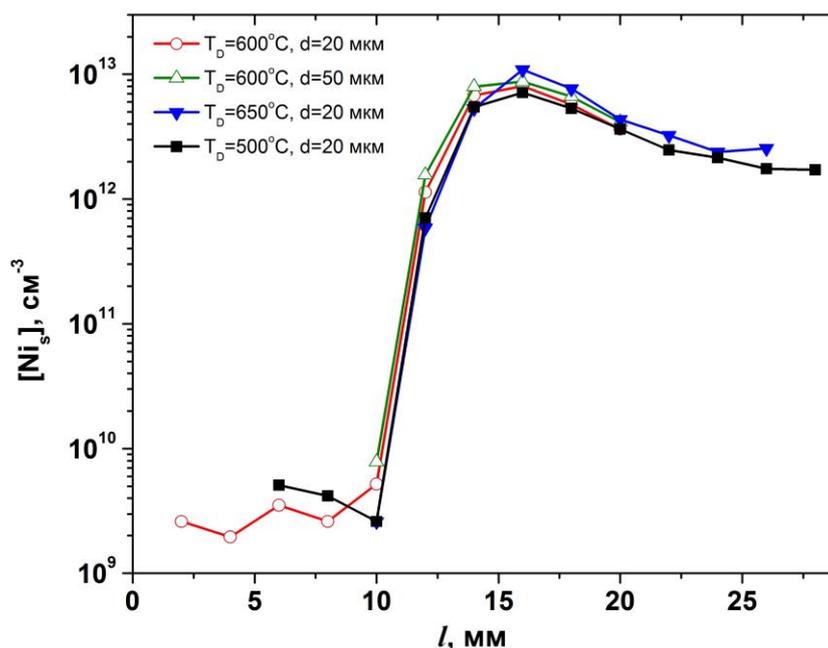


Рисунок 1. Зависимости концентрации никеля $[Ni_s]$ от расстояния l от края кристалла, измеренные на глубине $d=20$ и 50 мкм методом DLTS после диффузии никеля. Начало оси абсцисс соответствует краю кристалла.

Таким образом, диффузия никеля может быть использована как новая методика определения концентрации ростовых вакансионных дефектов в кремнии.

В Главе 4 изложены результаты экспериментов по исследованию дефектов с глубокими электронными уровнями на дислокациях в n-Si от пути, пройденного дислокациями, термической предыстории и скорости движения дислокаций при температуре 600°C.

На Рис.2 представлены результаты одного из таких экспериментов. Спектр 1 соответствует спектру DLTS измеренному сразу после деформации образца по методу четырехточечного изгиба под нагрузкой 30МПа. Скорость дислокаций при этом составляла 2мкм/мин (диаметр полупетель -

$s_D=1500\text{мкм}$). После этого образец был отожжен без приложения нагрузки (скорость дислокаций 0) в той же печи, в которой проводилась деформация, при температуре 600°C в течение 180 мин и измерен спектр 2. Как видно из рисунка выдержка образцов FZ-Si в печи при $T=600^\circ\text{C}$ без нагрузки приводит к росту концентрации глубоких «С-дефектов». Рост концентрации глубоких дефектов, обуславливающих «С линию» наблюдается и в случае, когда дислокации движутся медленно, со скоростью, меньшей некой критической.

Спектр 3 на Рис.2 получен после того как тот же образец был подвергнут деформации с большим сдвиговым напряжением (50МПа) при 600°C . При этом дислокации двигались со скоростью 5мкм/мин (до $s_D=1600\text{мкм}$). Видно, что при увеличении диаметра дислокационных полупетель всего на 100мкм (от 1500мкм до 1600мкм) амплитуда «С линии» уменьшилась в 2 раза.

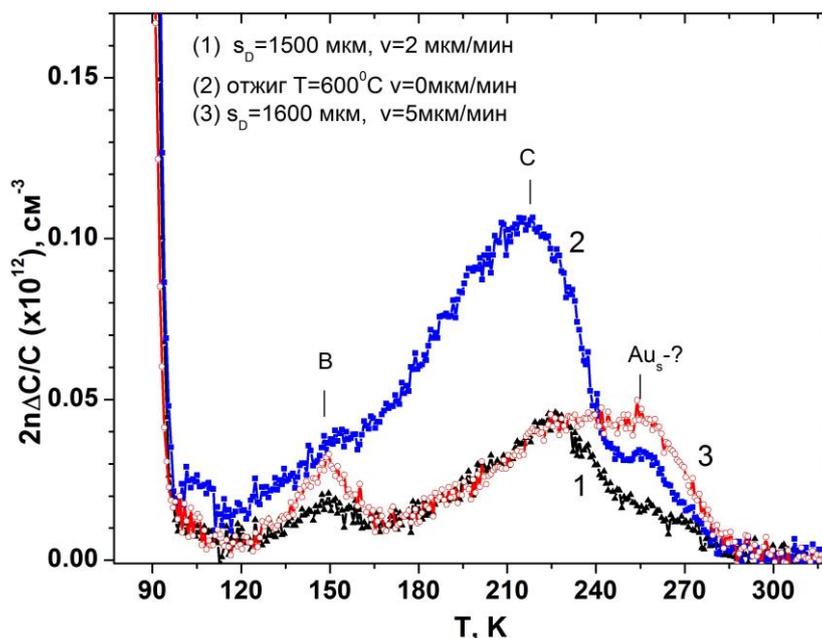


Рисунок 2. Влияние отжига и последующего движения дислокаций на спектры DLTS образца «3FZ2» ($N_D=5\cdot 10^4\text{ см}^{-2}$). Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4\text{В}$, $\tau_p=0.1\text{мс}$, $e_n=12.5\text{с}^{-1}$ ($t_e=152\text{мс}$).

Мы предполагаем, что «С линия» обусловлена атомами некой примеси, захваченными на дислокации за счет их диффузии к покоящимся или

медленно движущимся дислокациям и постепенному там накоплению. При быстром движении дислокаций, накопленные на них атомы примеси, обуславливающие «С линию», не успевают двигаться вместе с дислокациями и срываются с них, что и приводит к резкому уменьшению концентрации этих «С-центров».

Поскольку «С линия» в образцах с дислокациями наблюдалась в огромном числе публикаций, сделанных десятками разных авторов в разных странах, это должна быть примесь, случайное загрязнение кремния которой весьма вероятно. В качестве такой примеси мы взяли никель, поскольку его растворимость и коэффициент диффузии в кремнии велики, чтобы обеспечить случайное «загрязнение» образцов во время пластической деформации или отжига. Кроме того, электрически активны лишь атомы никеля Ni_s в узлах решетки, концентрация которых при равновесных концентрациях вакансионных дефектов очень мала. После диффузии при 600°C в бездефектных образцах концентрация Ni_s ниже порога чувствительности DLTS, что вполне коррелирует с нашими экспериментальными результатами. Атомы никеля в узлах решетки кремния Ni_s дают акцепторные состояния довольно близкие по параметрам к высокотемпературному плечу «С линии».

Действительно после диффузии никеля концентрация «С дефектов» значительно увеличивается (см. спектр 1 и 3 Рис.3).

Увеличение скорости рекомбинации на дислокациях после диффузии никеля наблюдалось также методом LBIC.

Из Рис.4(а) видно, что индивидуальные дислокации после AIG не активны в рекомбинации, что согласуется с низкой концентрацией глубоких «С-дефектов» на них (см. кривая 1 Рис.3). После диффузии никеля сильно увеличивается рекомбинационная активность дислокаций, что проявляется в картах L_D в виде темных областей с $L_D \approx 20 \mu\text{м}$, соответствующих выходам дислокационных полупетель на поверхность (Рис.4(б)). Для того чтобы иметь

представление о геометрии дислокационных полупетель, зарождающихся в нашей ориентации образцов, одна из них схематически изображена на Рис.4.

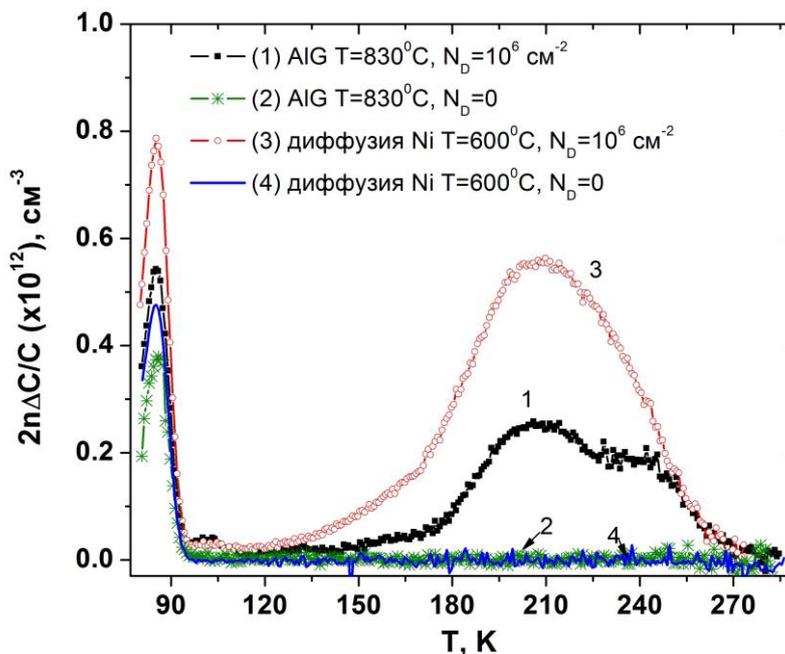


Рисунок 3. Спектры DLTS образца «9FzSi6», измеренные после AlG (спектры 1 и 2) и после диффузии никеля при $T=600^{\circ}\text{C}$ (спектры 3 и 4) на площадке с $N_D=10^6\text{cm}^{-2}$ и бездислокационной площадке. Параметры DLTS: $U_b=5\text{В}$, $U_p=4.8\text{В}$, $t_p=0.1\text{мс}$, $e_n=2.93\text{ с}^{-1}$ ($\tau_e=145\text{мс}$).

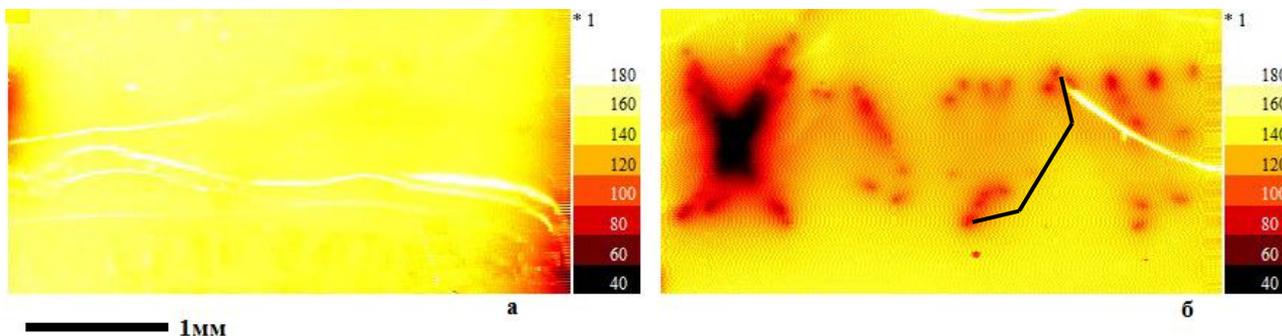


Рисунок 4. Карты диффузионной длины L_D одного и того же участка образца «1p2886Si1»: (а) после AlG; (б) после диффузии никеля.

Полученные результаты означают, что атомы Ni_i взаимодействуют с дислокациями, в результате чего концентрация электрически активных «С-дефектов» на дислокациях значительно увеличивается. Таким образом, мы можем предположить, что «С линия» в дислокационном спектре DLTS, обусловлена атомами никеля на дислокациях.

Также в Главе 4 представлены результаты экспериментов для случая, когда концентрация дефектов на дислокации настолько велика, что начинается проводимость по дислокациям.

На Рис.5 для примера приведены спектры DLTS, измеренные в области образца CZ-Si, содержащей $N_D=7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ дислокаций. Видно, что начиная с некоторого момента, в данном случае при $s_D > 2800 \text{ мкм}$ (время выдержки образца при $T=600^\circ\text{C}$ – $t=360 \text{ мин}$), в спектрах DLTS возникает инвертированный сигнал, амплитуда которого при дальнейшем увеличении t (s_D) растет.

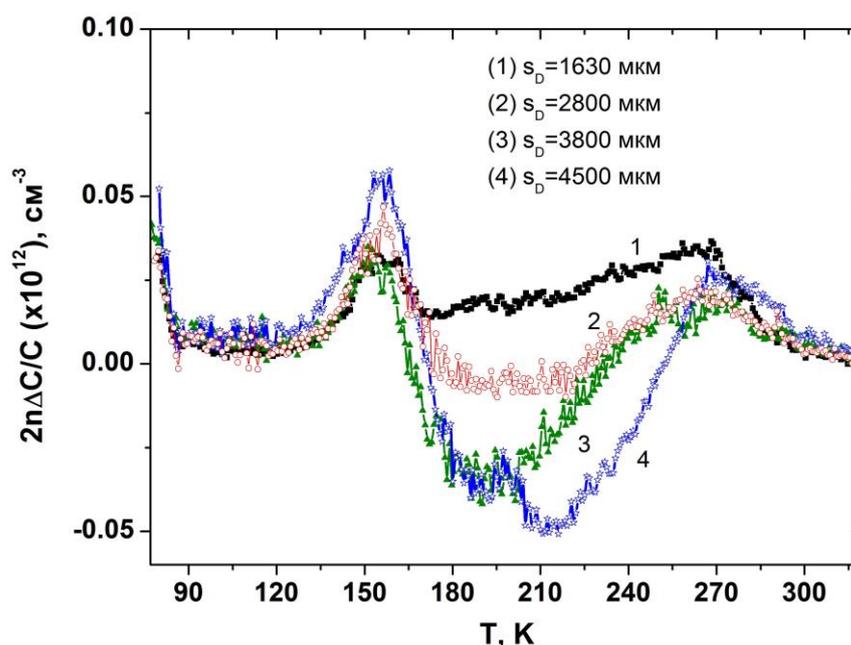


Рисунок 5. Спектры DLTS образца «CzSi20», в зависимости от диаметра дислокационных полупетель s_D (времени выдержки при $T=600^\circ\text{C}$): (1) - $s_D=1630 \text{ мкм}$ (250мин), (2) - $s_D=2800 \text{ мкм}$ (360мин), (3) - $s_D=3800 \text{ мкм}$ (450мин), (4) - $s_D=4500 \text{ мкм}$ (540мин). Параметры DLTS: $U_b=5 \text{ В}$, $U_p=4 \text{ В}$, $t_p=0.1 \text{ мс}$, $e_n=12.5 \text{ с}^{-1}$ ($t_e=34 \text{ мс}$).

Предполагается, что «отрицательный» DLTS сигнал возникает вследствие перемещения электронов, захваченных на дислокацию к границе области пространственного заряда за время заполняющего импульса t_e , что приводит к уменьшению емкости и только когда электроны окончательно пересекают границу области пространственного заряда (или термически активируются в зону проводимости), емкость растет. При очень большом

коэффициенте диффузии электронов вдоль дислокации по электронным состояниям дефектов сигнал DLTS может исчезнуть вовсе, т.к. электроны покидают область пространственного заряда, «прыгая» вдоль дислокации за время гораздо короче τ_e .

В Главе 5 приведены результаты исследования дефектов, возникающих в процессе движения дислокаций при $T=600^\circ\text{C}$ в плоскостях их скольжения.

На основе данных DLTS и LBIC измерений образцов кремния, приготовленных в условиях позволяющих ожидать генерации большого числа дефектов в плоскостях скольжения дислокаций (малая плотность дислокаций, но большой путь, пройденный каждой дислокацией) установлено, что большая часть этих дефектов электрически не активна. Используя диффузию золота как метод детектирования электрически не активных собственных точечных дефектов и их комплексов обнаружено, что концентрация атомов золота в узлах решетки кремния $[\text{Au}_s]$ в области с дислокациями на 1.5-2 порядка превышает концентрацию $[\text{Au}_s]$ в бездислокационной области того же образца.

Для того чтобы оценить концентрацию электрически неактивных дефектов, возникающих в процессе движения дислокаций, были построены зависимости концентрации $[\text{Au}_s]$ от расстояния d от поверхности вглубь образца после диффузии золота с его поверхности. На Рис.6 точками обозначены экспериментально измеренные концентрации атомов золота $[\text{Au}_s]$ для образца p-типа, полученные на площадке с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (квадраты) и на площадке без дислокаций (кружки). Концентрация атомов золота $[\text{Au}_s]$ вычислялась из амплитуды DLTS пика, соответствующего атомам золота в узлах решетки кремния.

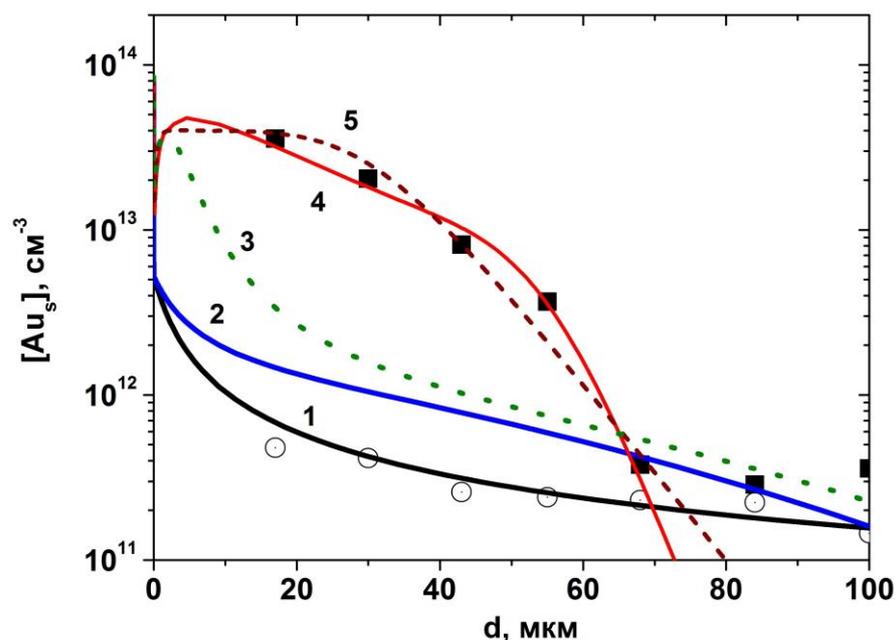


Рисунок 6. Экспериментальные и расчетные зависимости концентрации атомов золота в узлах решетки кремния от расстояния d от поверхности вглубь образца p -типа без дислокаций (кружки) и с плотностью дислокаций $1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (квадраты) после диффузии золота при 700°C 3 ч. Точки соответствуют экспериментальным данным. Сплошные кривые – результат моделирования процесса диффузии золота. Кривая (1) и (2) рассчитаны в предположении $[Vx_{\text{trail}}]_{\text{init}} \approx [V]_{\text{eq}}$ и $[I]_{\text{init}} \approx [I]_{\text{eq}}$, кривые (3-5) - $[Vx_{\text{trail}}]_{\text{init}} = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $D_V = 9.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (кривая 3), $D_V = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ (кривая 4), $D_V = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (кривая 5).

Сплошными кривыми на Рис.6 показаны расчетные зависимости концентрации золота Au_s от глубины. Кривые (1) и (2) на Рис. 6 получены для равновесных начальных концентраций вакансионных комплексов $[Vx_{\text{trail}}]_{\text{init}} \approx [V]_{\text{eq}} \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и собственных межузельных атомов $[I]_{\text{init}} \approx [I]_{\text{eq}} \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ для плотности дислокаций $N_D = 0$ (кривая 1) и $N_D = 1.6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ (кривая 2) соответственно. При этом процесс диффузии атомов золота протекает, в основном, по kick-out механизму. Видно, что кривая (2) плохо согласуется с нашими экспериментальными результатами. Чтобы объяснить такую большую концентрацию $[Au_s]$ золота в образцах с дислокациями, мы предположили, что в процессе движения дислокаций возникают некие вакансионные комплексы Vx_{trail} , в результате чего появляется вклад в диффузию за счет реакции $Au_i + Vx_{\text{trail}} \leftrightarrow Au_s + x$. Кривыми (3), (4) и (5) показаны профили $[Au_s]$, полученные для начальной

концентрации вакансионных дефектов $[V_{x_{\text{trail}}}]_{\text{init}}=4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и различных значений коэффициента их диффузии D_V . Кривая (3) соответствует значению $D_V=9.7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ [11] при 700°C и радиусу реакции $\{V+Au_i\}$ $r_{Au-V}=1$ нм. Кривая (4), рассчитанная в предположении $D_V=3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{Au-V}=0.15$ нм, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кривая (5) соответствует $D_V=2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_{Au-V}=0.01$ нм, что также коррелирует с экспериментальными данными довольно хорошо.

Таким образом, в процессе движения дислокаций при $T=600^\circ\text{C}$ в плоскостях их скольжения образуются вакансионные комплексы с небольшим коэффициентом диффузии.

Данные LBIC измерений полностью подтверждают предположение о генерации вакансионных дефектов движущимися дислокациями. Из карт диффузионной длины электронов L_D , рассчитанным из карт тока, наведенного лазерным пучком с длиной волны 980 нм, видно, что значение величины L_D сильно неоднородно, а, следовательно, атомы золота распределены сильно неоднородно, что в свою очередь говорит о неоднородном распределении дефектов в плоскостях скольжения дислокаций (Рис. 7).

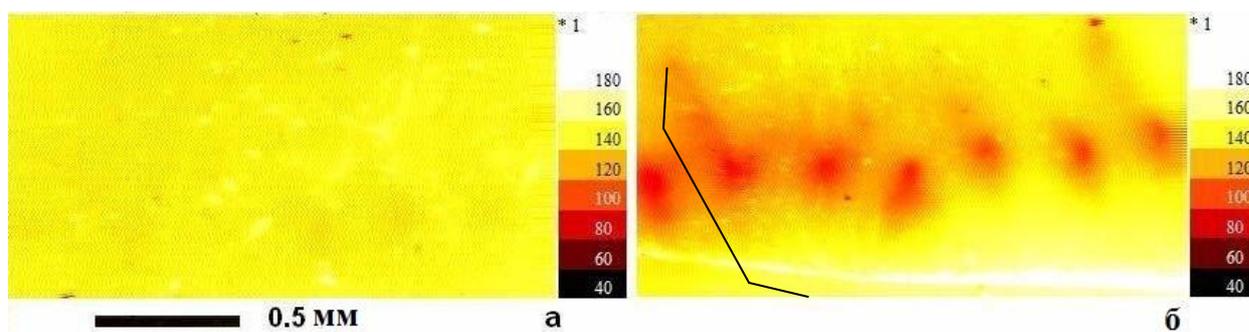


Рисунок 7. Карты L_D одной и той же области образца «1p2886Si2», полученные после AIG (а) и после диффузии золота (б).

Используя методику определения энергии связи вакансионных комплексов, рассмотренную в Главе 3, было установлено, что атомы никеля, в отличие от атомов золота, не взаимодействуют с вакансионными

дефектами, образующимися при движении дислокаций, т.е. реакция $Ni_1 + V_{x_{trail}} \Rightarrow Ni_s + x$ энергетически невыгодна. Это позволяет предположить, что энергия связи вакансионных комплексов, образующихся при движении дислокаций, больше 2.5эВ .

В Главе 5 также представлены результаты исследований электронных свойств дислокаций с захваченными на них атомами золота. Установлено, что после диффузии золота увеличиваются стартовые напряжения для движения дислокаций. Это говорит о том, что ядра дислокаций содержат атомы золота. Однако, согласно данным DLTS и LBIC измерений таких образцов, атомы золота в ядре дислокации электрически не активны (см. Рис.7).

В Заключение представлены основные результаты, полученные в ходе выполнения работы:

1. Методом DLTS исследована электрическая активность дислокаций в образцах монокристаллического кремния n-типа в зависимости от скорости дислокаций и времени выдержки образцов при температуре 600°C . Установлено, что когда дислокации неподвижны (или движутся со скоростью меньшей некой критической), концентрация дефектов с глубокими уровнями, ответственных за «С линию» в спектрах DLTS растет со временем. Обнаружено, что даже кратковременное движение дислокаций с большой скоростью (порядка 10мкм/мин) приводит к сильному падению концентрации этих дефектов. Это означает, что «С-дефекты» обусловлены атомами некой примеси, собранной дислокацией за счет диффузии атомов этой примеси к дислокации. Если скорость дислокаций слишком велика, атомы примеси не успевают двигаться вместе с дислокациями, что приводит к уменьшению концентрации «С-дефектов».

2. На основе исследования образцов кремния с относительно «чистыми» дислокациями методами DLTS и LBIC до и после диффузии

атомов никеля показано, что «С-дефекты» обусловлены атомами никеля на дислокациях.

3. Обнаружено, что при большой концентрации дефектов, приходящихся на единицу длины дислокации, в некоторых случаях в спектрах DLTS наблюдается аномальный «отрицательный» сигнал DLTS. Одно из возможных объяснений его возникновения - туннелирование электронов между глубокими центрами вдоль дислокаций.

4. Проведены исследования дефектов, образующихся в процессе движения дислокаций в кремнии при температуре 600°C в плоскостях скольжения дислокаций. Установлено, что большая часть этих дефектов электрически не активна.

5. Показано, что электрически неактивные дефекты, возникающие в процессе движения дислокаций в их плоскостях скольжения, взаимодействуют с атомами золота, что приводит к возникновению в спектрах DLTS пика, характерного для атомов золота в узлах решетки кремния. Концентрация атомов золота в узлах решетки кремния в области, содержащей дислокации, в этом случае на 1.5-2 порядка больше концентрации золота, рассчитанной для равновесных концентраций собственных точечных дефектов при температуре диффузии $T=700^\circ\text{C}$.

6. Из анализа зависимостей концентрации атомов золота от глубины от поверхности с которой проводилась диффузия установлено, что дефекты, возникающие при движении дислокаций в кремнии, представляют собой некие вакансионные комплексы, коэффициент диффузии которых при 700°C мал ($D < 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Эти вакансионные комплексы ($V_{x_{\text{trail}}}$) термически стабильны и сохраняются после отжига при 830°C. Показано, что вакансионные дефекты, а впоследствии и атомы золота, провзаимодействовавшие с ними, распределены сильно неоднородно, в виде неких «облаков» в плоскостях скольжения дислокаций с локально высокой концентрацией. Это следует из наблюдаемого методом LBIC сильно

неоднородного распределения атомов золота, отражающего распределение вакансионных комплексов, образующиеся при движении дислокаций. Это подтверждается и наблюдающимся возникновением Кулоновского изгиба зон вокруг «облаков» золота при захвате электронов на атомы золота, что проявляется в характерной зависимости амплитуды пика DLTS, соответствующего атомам золота в узлах решетки кремния от длительности заполняющих импульсов.

7. Предложена и апробирована новая методика определения не только концентрации присутствующих в образце неравновесных вакансионных дефектов, но и оценки энергии связи вакансий в них E_{Vx} , используя измерения методом DLTS профилей концентрации атомов нескольких различных переходных металлов в узлах решетки после проведения диффузии этих металлов с поверхности вглубь образцов. Метод основан на реакции типа $M_i + Vx \Rightarrow M_s + (x)$, где M_i – межузельный атом металла, M_s – атом металла в узле решетки, Vx – вакансионный комплекс. Эта реакция будет идти, если $E_{Vx} < E_{Vac} + \Delta E_{Mi-s}$, где E_{Vac} – энергия вакансии, ΔE_{Mi-s} – разница в энергиях атома металла в узле решетки и в междоузлии, величина которой разная для разных металлов. Метод апробирован (используя, в качестве металла никель) для ростовых вакансионных дефектов и для вакансионных дефектов, возникающих при движении дислокаций.

8. Показано, что вакансионные дефекты, образующиеся в процессе роста монокристаллов кремния, реагируют с межузельными атомами никеля, что позволяет использовать диффузию никеля для определения концентрации этих дефектов. Используя стандартную методику определения концентрации этих дефектов, основанную на диффузии атомов золота, показано, что методика с использованием никеля не только «работает», но и имеет ряд преимуществ: высокая чувствительность, простота и низкий тепловой бюджет.

9. Установлено, что вакансионные комплексы, образующиеся при движении дислокаций, не реагируют с межузельными атомами никеля Ni, что позволяет предположить, что энергия связи вакансий в этих комплексах больше 2.5эВ. Эта большая энергия связи согласуется с фактом их высокой термической стабильности.

10. Показано, что на роль DLTS сигнала от золота в ядрах дислокаций не может претендовать ни один из пиков, наблюдающихся в образцах p-Si с дислокациями после диффузии золота. Анализ данных DLTS и LBIC, полученных на одних и тех же образцах до и после диффузии золота приводит к выводу, что атомы золота, захваченные на дислокации электрически неактивны.

Публикации

1. Kveder, V. Influence of the dislocation travel distance on the DLTS spectra of dislocations in Cz-Si / V. Kveder, V. Orlov, M. Khorosheva, M. Seibt // Solid State Phenomena. – 2008. - Vols. 131-133. – pp. 175-181.

2. Хорошева, М. А. Определение неравновесной концентрации вакансий в кристаллах кремния по измерению концентрации атомов никеля в узлах решетки / М. А. Хорошева, В. И. Орлов, Н. В. Абросимов, В. В. Кведер // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2010. – Т.137. - Вып.5. – с. 879-885.

3. Khorosheva, M. A. On the nature of defects produced by motion of dislocations in silicon / M. A. Khorosheva, V. V. Kveder, M. Seibt // Phys. Status Solidi A. – 2015. – Vol.212. – pp.1695-1703.

4. Kveder, V. Interplay of Ni and Au atoms with dislocations and vacancy defects generated by moving dislocations in Si / V. Kveder, M. Khorosheva, M. Seibt // Solid State Phenomena. – 2016. – Vol.242. – pp. 147-154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Березкин, М. Укрощение солнца [Электронный ресурс] / М. Березкин // Наука и жизнь. – 2013. – №12. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru/archive/articles/23472/>.
- [2] Kittler, M. Recombination Activity of Misfit Dislocations in Silicon / M. Kittler, W. Seifert, V. Higgs // Phys. Status Solidi A. – 1993. - Vol. 137. – pp. 327-335.
- [3] Kveder, V. Electronic states associated with dislocations in p-type silicon studied by means of electric-dipole spin resonance and deep-level transient spectroscopy / V. Kveder, T. Sekiguchi, K. Sumino // Phys. Rev. B. – 1995. - Vol. 51. – pp. 16721-16727.
- [4] Kveder, V. Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence / V. Kveder, M. Badylevich, W.Schröter, M. Seibt, E. Steinman, A. Izotov // Phys. Status Solidi A. – 2005. - Vol. 202. – pp. 901–910.
- [5] Eremenko, V. Structure and recombination properties of extended defects in the dislocation slip plane in silicon / V. Eremenko, E. Yakimov, N. Abrosimov // Phys. Status Solidi C. – 2007. - Vol 4. – pp. 3100-3104.
- [6] Feklisova, O. V. Electrical properties of dislocation trails in n-Si / O. V. Feklisova, E. B. Yakimov // Phys. Status Solidi C. – 2007. - Vol. 4. – pp. 3105-3109.
- [7] Feklisova, O.V. Temperature dependence of electron beam induced current contrast of deformation-induced defects in silicon / O. V. Feklisova, E. B. Yakimov, N. Yarykin, B. Pichaud // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. - Vol. 16. – pp. 201-205.
- [8] Omling, P. Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon / P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander, J. Michel // Phys. Rev. B. – 1985. - Vol. 32. – pp. 6571-6581.
- [9] Cavalcoli, D Defect states in plastically deformed n-type silicon / D. Cavalcoli, A. Cavallini, E. Gombia // Phys. Rev. B. – 1997. - Vol. 56. – p. 10208-10214.
- [10] Zimmermann, H. Gold and Platinum Diffusion: The Key to the Understanding of Intrinsic Point Defect Behavior in Silicon / H. Zimmermann, H. Ryssel // Appl. Phys. A. – 1992. - Vol. 55. – pp. 121-134.
- [11] Badr, E. Modeling platinum diffusion in silicon / E. Badr, P. Pichler, G. Schmidt // J. of Appl. Phys.. – 2014. Vol.116. – pp. 133508.