

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТАРТОВЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В КРЕМНИИ

М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер, В. И. Орлов, Ю. А. Осипьян*

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

Поступила в редакцию 18 февраля 2003 г.

Обнаружен эффект сильного влияния магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии, выращенном по методу Чохральского с высокой концентрацией растворенного кислорода. Показано, что экспозиция в магнитном поле предварительно введенных в образцы дислокаций существенно уменьшает стартовые напряжения для движения этих дислокаций. В образцах с малым содержанием кислорода эффект отсутствует. Предполагается, что магнитное поле вызывает синглет-триплетные переходы в термически возбужденных состояниях комплексов кремний–кислород в дислокационном ядре, что стимулирует изменение состояния (атомную конфигурацию) кислорода, уже находящегося на дислокациях, таким образом, что средняя энергия связи кислорода с дислокацией уменьшается.

PACS: 61.72.Lk, 61.72.Ff, 61.72.Tt, 61.72.Yx

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов взаимодействия дислокаций в кремнии с собственными и примесными точечными дефектами необходимо для дальнейшего развития современных электронных технологий, на 90 % основанных на использовании кремния, выращенного методом Чохральского. В технологиях интегральных схем актуальность таких исследований связана, во-первых, с широким использованием дислокаций для геттерирования вредных примесей и, во-вторых, с необходимостью закрепления дислокаций во избежание их размножения и проникновения в активные области интегральных схем во время технологических операций в процессе производства. В последние несколько лет интерес к исследованиям взаимодействия дислокаций с примесями еще более возрос в связи с использованием дешевого поликристаллического кремния для изготовления солнечных батарей. Дислокации сильно влияют на время жизни неосновных носителей в этом материале и во многом определяют КПД солнечных элементов. Известно, что с «чистыми» и бездефектными 60-градусными дис-

локациями в кремнии связаны сравнительно мелкие (порядка 70–80 мэВ) одномерные зоны, слабо влияющие на время жизни неосновных носителей, и дислокации являются эффективными центрами рекомбинации лишь в силу присутствия некоторых специфических дефектов и примесей в их ядрах [1]. Поэтому представляется важным исследование взаимодействия и реакции примесей с дислокациями, их влияния на свойства дислокаций, а также поиск возможностей управления этими свойствами.

Взаимодействие примесей с дислокациями в ряде случаев носит характер твердотельных химических реакций (см., например, [2, 3]), причем на промежуточных стадиях этих реакций могут возникать «оборванные» валентные связи, имеющие неспаренный электронный спин. Поэтому не исключено, что на кинетику и ход таких реакций может существенно влиять внешнее магнитное поле, замешивающее триплетные и синглетные состояния на промежуточных стадиях реакций. Некоторые спин-зависимые химические реакции, на ход которых сильно влияет магнитное поле, были обнаружены и подробно изучены в жидкостях и газах [4]. К сожалению, спин-зависимые реакции дефектов в кристаллах пока исследованы очень слабо.

*E-mail: orlov@issp.ac.ru

Чувствительным интегральным методом, позволяющим детектировать различные реакции дефектов в кристаллах, является измерение подвижности дислокаций. К настоящему времени надежно установлено влияние магнитного поля на пластические свойства щелочно-галлоидных и некоторых других кристаллов [5–7]. Это явление получило название «магнитоэластический эффект». Предполагается, что изменение подвижности дислокаций в этих кристаллах, наблюдаемое вследствие экспозиции образцов в магнитном поле, вызвано изменениями свойств собственных и примесных дефектов, однако микромеханизмы таких процессов пока еще детально не исследованы.

В силу большого практического значения кремния как основного материала электроники исследование спин-зависимых процессов в кремнии представляют особый интерес, особенно с учетом растущего интереса к спинтронике. Ранее в кремнии подробно исследовались лишь процессы спин-зависимой рекомбинации электронов и дырок на дефектах (см., например, [8]), но не реакции дефектов и примесей. Следует отметить, что в ряде случаев наблюдалось влияние магнитного поля на некоторые электрические и механические свойства образцов кремния [9, 10], вызванные, по-видимому, реакциями дефектов. Однако описанные в этих работах эффекты пока не только плохо изучены, но и плохо воспроизводимы. В частности, нам не удалось, несмотря на неоднократные попытки, воспроизвести результаты, представленные в [9, 10]. Очевидно, что эффекты, описанные в этих работах, определяются какими-то плохо контролируруемыми факторами и требуются дополнительные эксперименты для выяснения их природы.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в монокристаллах кремния.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования проводились на исходно бездислокационных монокристаллах кремния n -типа с концентрацией фосфора $(3\text{--}5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Использовались кристаллы двух типов, различающиеся содержанием растворенного кислорода: выращенные по методу Чохральского (Cz-Si) и содержащие 10^{18} см^{-3} растворенного кислорода и выращенные

путем бестигельной зонной плавки (Fz-Si) с концентрацией кислорода порядка 10^{16} см^{-3} .

Образцы в форме прямоугольных призм с размерами $35 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ и ориентацией граней (111), $(11\bar{2})$, $(1\bar{1}0)$ (символы граней приведены в последовательности убывания их площадей) вырезались алмазной пилой и механически полировались алмазным порошком до получения оптически гладкой поверхности. Затем химической полировкой в растворе $7\text{HNO}_3 : 1\text{HF}$ удалялся поврежденный при механической обработке поверхностный слой толщиной 20–50 мкм.

После полировки в образцы вводились дислокации от уколов широкой грани (111) индентором (алмазная пирамидка). Нагрузка на пирамидку в процессе укалывания, приведенные касательные напряжения τ , длительность Δt и температура T нагружения подбирались таким образом, чтобы от каждого укола зарождались, как правило, одиночные дислокационные полупетли диаметром 10–20 мкм. В нашем случае условия были следующие: $T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 50 \text{ МПа}$, $\Delta t = 10 \text{ мин}$. Затем источники дислокаций (в местах уколов индентора) удалялись путем химической полировки и образцы снова нагружались при $T = 600^\circ\text{C}$ так, чтобы размер зародившихся дислокационных полупетель увеличился до диаметра порядка 500–600 мкм.

После медленного охлаждения образцов (вместе с печью) выходы дислокаций на поверхность образца выявлялись путем избирательного химического травления (травитель Сиртла: $1 \text{ CrO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ HF}$) и приготовленные таким образом образцы использовались для измерения скорости дислокаций и стартовых напряжений для их движения.

Для измерения подвижности индивидуальных дислокаций при фиксированном напряжении τ образцы нагружались по схеме четырехопорного изгиба вокруг оси $[11\bar{2}]$ на время Δt . Величины пробегов L индивидуальных дислокаций за время нагружения Δt выявлялись методом повторного избирательного травления. Измерения длины пробегов дислокаций L проводилось на оптическом микроскопе Neophot-32 с помощью окуляр-микрометра с ценой деления примерно 0.2 мкм/дел . Для измерения зависимости скорости дислокаций $V = L/\Delta t$ от напряжения τ и определения стартовых напряжений τ_{st} для их движения использовался трехопорный изгиб вокруг оси $[11\bar{2}]$, дающий линейный закон распределения τ вдоль длинного ребра образца.

Для повышения точности измерений скорости при фиксированной нагрузке в каждом эксперименте определялась скорость пробега нескольких десят-

ков дислокаций и вычислялась ее средняя величина. Температура деформации T контролировалась платино-платинородиевой термопарой и в течение эксперимента поддерживалась постоянной с точностью ± 0.5 К.

Для изучения влияния магнитного поля образцы с введенными дислокациями выдерживались перед измерениями скорости определенное время в поле $B = 20$ кЭ при комнатной температуре. Вектор магнитного поля был перпендикулярен грани (111).

Ниже приведены экспериментальные результаты, полученные для 60-градусных сегментов дислокационных полупетель системы скольжения $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$, введенных как на стороне сжатия, так и на стороне растяжения образца.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что средняя скорость движения индивидуальных 60-градусных дислокаций в кристаллах Cz-Si после экспозиции образцов в магнитном поле при комнатной температуре увеличивается на 30–40 % по сравнению со средней скоростью дислокаций в том же образце, измеренной до экспозиции в магнитном поле. На рис. 1 представлена зависимость относительного изменения скорости дислокаций $(V_B - V_0)/V_0$ при нагрузке $\tau = 50$ МПа и температуре 550°C от длительности экспозиции в поле $B = 20$ кЭ при комнатной температуре. Здесь V_0 и V_B — средние скорости дислокаций, измеренные соответственно до и после экспозиции образца в магнитном поле. Приведенные на рис. 1 средние скорости движения дислокаций получены в результате усреднения пробегов 50–100 индивидуальных дислокаций в каждом образце. Видно, что максимальная величина эффекта достигается после трех часов экспозиции в магнитном поле и при дальнейшем увеличении времени экспозиции меняется слабо. Поэтому во всех дальнейших экспериментах кристаллы подвергались обработке в магнитном поле в течение трех часов.

В пределах погрешности измерений эффект увеличения скорости дислокаций, вызванный экспозицией образцов в магнитном поле, сохраняется постоянным при выдержке при комнатной температуре в течение порядка 100–150 ч и уменьшается вдвое лишь через 300–400 ч. Это означает, что магнитное поле стимулирует изменения в системе дефектов, эффект которых проявляется сразу после экспозиции в поле и сохраняется затем длительное время.

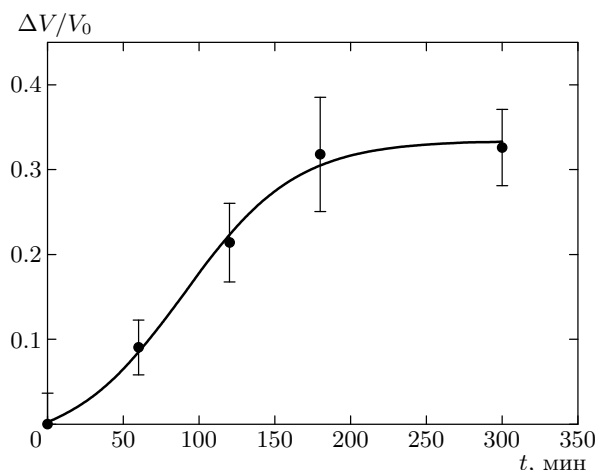


Рис. 1. Изменение скорости движения 60-градусных дислокаций в Cz-Si $\Delta V/V_0 = (V_B - V_0)/V_0$ в зависимости от времени экспозиции образца в магнитном поле $B = 20$ кЭ при комнатной температуре. Скорость движения дислокаций измерялась при температуре 550°C и сдвиговом напряжении $\tau = 50$ МПа

Измерения зависимости скорости движения индивидуальных дислокаций от температуры до и после экспозиции в магнитном поле показали, что в исследованном температурном диапазоне $500\text{--}650^\circ\text{C}$ экспозиция в магнитном поле не приводит к сколько-нибудь заметному изменению энергии активации подвижности дислокаций $U_d = 2.15 \pm 0.01$ эВ.

Аналогичные измерения были проведены на монокристаллах Fz-Si. Было установлено, что в пределах погрешности измерений экспозиция образцов в магнитном поле не вызывает изменения подвижности индивидуальных дислокаций в Fz-Si. Поскольку основная разница между Cz-Si и Fz-Si заключается в том, что образцы Cz-Si содержат на два порядка больше растворенного кислорода, чем Fz-Si, естественно предположить, что эффект связан со спин-зависимыми реакциями, в которых участвует кислород.

Хорошо известно, что многие примеси и дефекты, в том числе и кислородсодержащие комплексы в кремнии, могут существенно влиять на процессы движения и размножения дислокаций [11]. Возникает естественный вопрос, с чем связано наблюдаемое влияние магнитного поля — с изменением состояния кислорода в объеме кристалла или с изменением состояния кислорода, накопленного в процессе подготовки образцов непосредственно на дислокациях?

Проведенные нами измерения спектров опти-

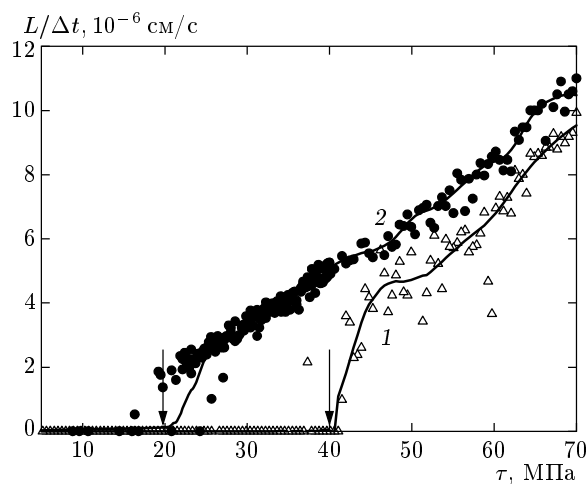


Рис. 2. Зависимости скорости индивидуальных 60-градусных дислокаций от сдвигового напряжения, измеренные при 600 °С на одном из образцов Cz-Si до (кривая 1) и после (кривая 2) экспозиции образца в течение 3 ч в магнитном поле $B = 20$ кЭ при комнатной температуре. Точки — данные для единичных дислокаций, кривые — результат усреднения (параболического сглаживания) по 13 дислокациям. Стрелками показаны стартовые напряжения

ческого поглощения при $T = 77$ К в области 1100–1150 см⁻¹, связанного с колебательными модами кислорода в кремнии, не выявили существенных различий в состоянии кислорода в объеме образцов до и после воздействия магнитного поля. Это позволяет предположить, что наблюдаемый эффект связан со стимулированными магнитным полем изменениями состояния кислорода непосредственно на дислокациях.

Практически единственным наиболее чувствительным методом, позволяющим выявлять изменения в системе дефектов и примесей, находящихся в окрестности ядра дислокации, является измерение стартовых напряжений, т. е. минимальных напряжений, при которых дислокации начинают двигаться [12, 13]. Как показано в [12, 13], величина стартовых напряжений τ_{st} напрямую связана со взаимодействием дислокационного ядра с окружающими его примесями и точечными дефектами. В первом, грубом приближении, $\tau_{st} \sim NU_B$, где N — число атомов примеси на единицу длины дислокации, U_B — энергия связи атомов примеси с ядром дислокации.

Нами были измерены величины стартовых напряжений в образцах Cz-Si до и после воздействия магнитного поля. Для этого методом трехпорного

изгиба были измерены зависимости длины пробега L дислокаций от величины сдвигового напряжения ($T = 600$ °С, $\Delta t = 10$ мин) до и после экспозиции в магнитном поле. На рис. 2 представлены типичные зависимости $L/\Delta t$ от τ , полученные таким способом. Каждая точка соответствует пробегу одной дислокации, а непрерывные кривые получены усреднением (параболическим сглаживанием) по 13 дислокациям. Видно, что экспозиция образца в магнитном поле приводит к заметному (почти в два раза!) уменьшению стартовых напряжений для движения дислокаций.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить следующую, очень предварительную модель наблюдаемого эффекта.

Образцы Cz-Si, в которых наблюдается уменьшение стартовых напряжений и увеличение подвижности индивидуальных дислокаций в результате их экспозиции в магнитном поле, отличаются от образцов Fz-Si, в которых этот эффект отсутствует, существенно большей концентрацией межузельного кислорода.

Теоретические расчеты [2, 3] показывают, что энергия молекул кислорода в ядрах дислокаций существенно ниже, чем энергия межузельного молекулярного кислорода в идеальной решетке кремния, т. е. можно говорить о наличии значительной энергии связи кислорода с дислокацией. При этом молекулы кислорода могут находиться в ядрах дислокаций в кремнии в нескольких различных конфигурациях, различающихся энергиями связи. Таким образом, можно полагать, что при введении дислокаций в кристалл они накапливают в своих ядрах кислород за счет реакций растворенного кислорода с движущейся дислокацией, что должно приводить как к снижению подвижности дислокаций, так и к появлению значительных стартовых напряжений. Экспериментально известно, что кислород в кремнии действительно существенно увеличивает стартовые напряжения для движения дислокаций [12, 14].

Коэффициент диффузии межузельного кислорода при комнатной температуре очень мал (не более 10⁻²² см²/с) [15], поэтому средняя длина диффузионного перемещения кислорода за время обработки магнитным полем (3 часа) едва ли заметно превышает размер элементарной ячейки кремния. Таким образом, можно не обсуждать влияние магнитного поля на рост преципитатов кислорода или среднюю концентрацию кислорода в объеме кристалла. Можно предположить, что магнитное поле, приводящее к синглет-триплетным переходам в термически возбужденных состояниях комплексов

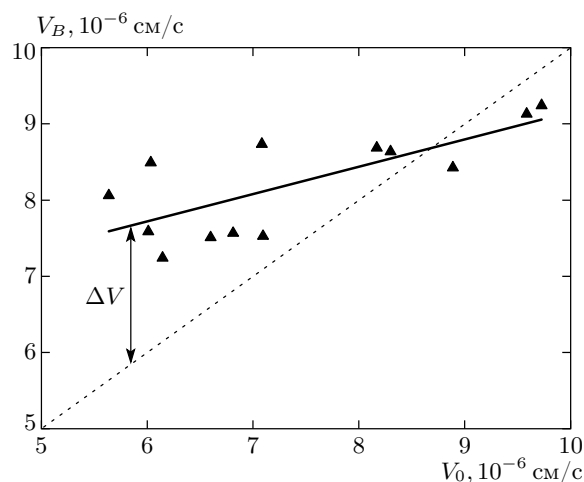


Рис. 3. Зависимость скорости 60-градусных дислокаций V_B после экспозиции в магнитном поле от скорости этих дислокаций V_0 до обработки в поле в нескольких разных образцах Cz-Si. Пунктиром показана зависимость в случае отсутствия эффекта влияния магнитного поля, т.е. $V_B = V_0$. Скорость дислокаций измерялась при температуре 600 °С и сдвиговом напряжении $\tau = 50$ МПа

кремний–кислород, стимулирует изменение состояния (конфигурации) кислорода, уже находящегося в ядрах дислокаций, таким образом, что средняя энергия связи кислорода с дислокацией U_B уменьшается. Уменьшение энергии связи приводит к уменьшению стартовых напряжений ($\tau_{st} \sim NU_B$). Это приводит также к потере части кислорода дислокациями после начала их движения [16]. Находящиеся в ядре дислокации примеси тормозят ее движение, так что с уменьшением концентрации кислорода в ядре дислокации ее скорость возрастает.

Заметим, что количество кислорода, собранного дислокацией в процессе формирования дислокационной полупетли, зависит от пройденного ею пути, времени выдержки образца при высокой температуре, концентрации дефектов реконструкции ядра дислокации и других параметров, зависящих от предыстории. Это должно приводить к разбросу стартовых напряжений и скоростей движения дислокаций в разных образцах — чем больше было собрано кислорода, тем меньше должна быть скорость дислокаций V_0 при фиксированной нагрузке. Полагая, что магнитное поле стимулирует открепление кислорода от дислокации, можно ожидать, что после воздействия магнитного поля скорости дислокаций V_B в разных образцах должны стремиться к некой величине, характерной для «чистых» дислокаций.

Это действительно наблюдается в эксперименте. Рисунок 3 показывает зависимость средней скорости пробега дислокаций V_B после воздействия магнитного поля от скорости пробега этих дислокаций V_0 до воздействия поля, измеренную на большом числе образцов с несколько разной предысторией. Видно, что в образцах с большой исходной скоростью движения дислокаций, где концентрация сильно связанного с дислокациями кислорода мала, магнитное поле слабо влияет на скорость движения дислокаций.

Предложенная модель является предварительной и для выяснения микромеханизмов, имеющих место в системе кислород–дислокация спин-зависимых реакций, требуется проведение ряда дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность В. И. Альшицу и Ю. И. Головину за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-17024).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kveder, M. Kittler, and W. Schroeter, *Phys. Rev. B* **63**, 115208 (2001).
2. A. Umerski and R. Jones, *Phil. Mag. A* **67**, 905 (1993).
3. M. I. Heggie, S. Jenkins, C. P. Ewels et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 10263 (2000).
4. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Наука, Новосибирск (1978), с. 296.
5. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, *ФТТ* **29**, 467 (1987).
6. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков и др., *Письма в ЖЭТФ* **69**, 114 (1999).
7. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин и др., *Письма в ЖЭТФ* **69**, 110 (1999).
8. В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, А. И. Шалынин, *ЖЭТФ* **83**, 699 (1982).
9. М. Н. Левин, Б. А. Зон, *ЖЭТФ* **111**, 1373 (1997).
10. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, Л. И. Гончар, *ЖЭТФ* **120**, 134 (2001).
11. В. Н. Ерофеев, В. И. Никитенко, *ЖЭТФ* **60**, 1780 (1971).

12. S. Senkader, A. Giannattasio, R. Flaster, and P. R. Wilshaw, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 13141 (2002).
13. Б. В. Петухов, *ФТТ* **24**, 439 (1982).
14. K. Sumino, *Phys. Stat. Sol. (a)* **171**, 111 (1999).
15. S. Senkader, P. R. Wilshaw and R. J. Falster, *J. Appl. Phys.* **89**, 4803 (2001).
16. Б. В. Петухов, *ЖТФ* **60**, 64 (1990).