

УДК 537.311.322

© 1990

## СВЯЗЬ КОМБИНИРОВАННОГО РЕЗОНАНСА В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ КРЕМНИИ $n$ -ТИПА С ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ

В. В. Кведер, Т. Р. Мчедлидзе, Ю. А. Осипьян, А. И. Шалыгин

Исследованы зависимости сигнала комбинированного резонанса в пластически деформированном монокристалле кремния  $n$ -типа от условий деформации и последующего отжига. Сделаны предположения относительно конкретного типа дефектов, ответственных за сигнал. Приведены данные о влиянии на спектр комбинированного резонанса электрически нейтральных примесей. Показана возможность изучения некоторых особенностей структуры деформированного кремния при помощи метода комбинированного резонанса.

В работах [1-3] был обнаружен и исследован комбинированный резонанс (называемый также электродипольным спиновым резонансом (ЭДСР)) на электронах, захваченных в глубокую квазиодномерную электронную зону  $E_{ch}$ , которая обусловлена протяженными квазиодномерными дефектами, возникающими при пластической деформации кремния. Назовем эти дефекты пока условно  $Ch$ -дефектами.

Исследуя ЭДСР, удалось показать, что характерная длина локализации  $L$ -электронов в зоне  $E_{ch}$  вдоль направления  $Ch$ -дефектов превышает 300—1000 Å, а температурная зависимость электронной подвижности носит зонный характер [1-3]. Обнаружено также несколько эффектов, связанных с нелинейными членами в квазиодномерной проводимости и с перегревом квазиодномерных электронов. Было определено энергетическое положение зоны  $E_{ch} = E_V + 0.7$  эВ. Исследование анизотропии сигнала ЭДСР (названного  $Ch$ -линией) показало, что после пластической деформации образцов сжатием вдоль направления [110] наблюдается единственная линия ЭДСР, соответствующая  $Ch$ -дефектам, ориентированном вдоль [110]. Однако оставалось непонятным, чему соответствуют  $Ch$ -дефекты.

Данная работа посвящена изучению особенностей генерации  $Ch$ -дефектов при пластической деформации кремния с целью идентификации этих дефектов. Приводятся также некоторые данные по взаимодействию этих дефектов с примесными атомами.

### 1. Приготовление образцов и методика измерений

В работе исследовались образцы кремния  $n$ -типа, выращенные методом бестигельной зонной плавки ( $N_0 \approx 1 \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>3</sup>) и методом Чохральского ( $N_0 \approx 3 \cdot 10^{17}$  и  $10^{18}$  ат./см<sup>3</sup>), с содержанием легирующей примеси (фосфора)  $2 \cdot 10^{14}$  и  $2 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>3</sup>.

Образцы деформировались при температурах от 650 до 850 °С. Применялись два режима пластической деформации: при постоянной скорости деформации и постоянной нагрузке. Скорости деформации составляли от  $10^{-6}$  до  $2.5 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, а нагрузки соответственно от 25 до 170 MNm<sup>-2</sup>

при различных температурах. Для упорядочения дислокационной структуры использовался режим больших нагрузок при низких температурах [4]. В этом случае после предварительной деформации при обычных режимах образец дополнительно деформировался на 0.1—0.15 % при  $T = 420^\circ\text{C}$  и нагрузке 300—400 MNm<sup>-2</sup>.

Стандартный отжиг деформированных образцов производился при 850 °C на воздухе в течение 30 мин для устранения ЭПР-активных оборванных связей в ядрах дислокаций [5-7]. В ряде случаев использовались другие режимы отжига.

Регистрация ЭДСР заключалась в измерении резонансного изменения диэлектрической проницаемости образца  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  на частоте  $\omega/2\pi = 9200$  МГц в условиях спинового резонанса  $\hbar\omega = g\mu_B H_0$ . Образец помещался в максимум электрического поля  $E_1$  СВЧ резонатора, и прикладывалось статическое магнитное поле  $H_0$ . Для увеличения чувствительности применялись модуляция  $H_0$  на частоте 80 Гц с амплитудой 0.1 Э и синхронное детектирование, что позволяло регистрировать спектры  $\partial\epsilon'/\partial H_0$  и  $\partial\epsilon''/\partial H_0$ . Обычно образец устанавливался в ориентации  $E_1 \parallel [1\bar{1}0]$  и  $H_0 \parallel [001]$ , что соответствует максимальной амплитуде  $Ch$ -линии [1, 2]. Все измерения проводились при температуре 1.4 К.

Интенсивность  $Ch$ -линии при данной температуре  $T$  зависит не только от числа электронов  $N_I$ , захваченных на  $Ch$ -дефекты, но и от длины локализации электронов  $L$  и их подвижности  $\mu$  в одномерной зоне  $E_{Ch}$  [2, 3]. При изменении условий деформации могут изменяться не только  $N_I$ , но и параметры  $L$  и  $\mu$ . Для того чтобы оценить  $N_I$ , из интенсивности  $Ch$ -линии необходимо исключить влияние  $L$  и  $\mu$ . Это можно сделать, если проводить измерения интенсивности  $Ch$ -линии при сильном насыщении спиновой системы. Нетрудно показать исходя из формул, приведенных в [3], что в этих условиях СВЧ мощность  $P_{полг}$ , поглощаемая образцом при резонансе, будет пропорциональна  $N_I/\tau_1$ , где  $\tau_1$  — время спиной решеточной релаксации. Измерения интенсивности  $Ch$ -линии производились по отношению к сигналу ЭПР-парамагнитного эталона.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Идентификация  $Ch$ -дефектов.** Прежде всего заметим, что большая длина локализации электронов вдоль  $Ch$ -дефектов и зонный характер температурной зависимости их подвижности говорят о наличии трансляционной симметрии на значительных участках  $Ch$ -дефектов. Учитывая их одномерный характер и тот факт, что все они расположены точно вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ , разумно предположить, что  $Ch$ -дефекты соответствуют бездефектным участкам ядер дислокаций одного из типов. Это подтверждается и чрезвычайно высокой термостабильностью  $Ch$ -дефектов. Действительно, практически все кластеры точечных дефектов исчезают после отжига при 900 °C в течение 30 мин [8]. Наши эксперименты по отжигу образцов бестигельного кремния показали, что интенсивность  $Ch$ -линии не меняется после отжига при 900 °C и начинает заметно падать лишь после отжига при 1100—1200 °C, когда наблюдаются уменьшение плотности дислокаций и изменение дислокационной структуры. Полученное нами значение энергии активации отжига для  $Ch$ -дефектов составляет  $\approx 2$  эВ.

Наличие лишь одной линии ЭДСР после деформации кристалла указывает на специфические свойства дислокаций, дающих вклад в комбинированный резонанс. Действительно, при деформации кристалла кремния вдоль направления  $[110]$  одинаково работают две плоскости скольжения (111) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) и дислокации возникают в пяти направлениях типа  $\langle 110 \rangle$ ; следовательно, можно было бы ожидать появления пяти линий в спектре ЭДСР. Можно предложить два варианта объяснения факта существования лишь одной линии: во-первых, 60° дислокации, лежащие

вдоль [110], гораздо менее дефектны, чем дислокации, лежащие в остальных направлениях; во-вторых, вклад в ЭДСР дают специфические дислокации, являющиеся результатом межплоскостных дислокационных реакций. Такими дислокациями могут быть, например, дислокации Ломера [9, 10].

Если причиной отсутствия других линий в спектре ЭДСР является разница в дефектности дислокаций, то при помощи методики низкотемпературной деформации при больших сдвиговых напряжениях можно попробовать получить одинаковые по дефектности дислокации во всех направлениях типа {110} [4] и ожидать появления других линий ЭДСР. В нашем случае низкотемпературная деформация, приводящая, согласно электронно-микроскопическим данным, к формированию правильных гексагональных петель прямолинейных дислокаций, не изменила спектра

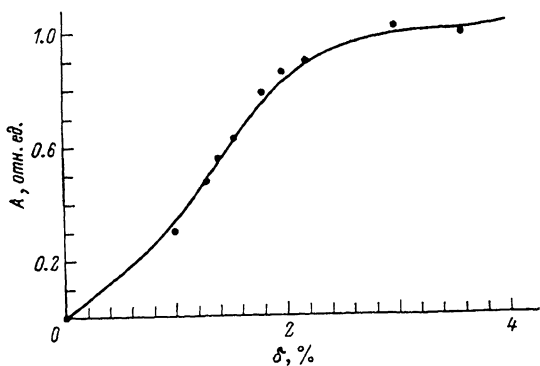


Рис. 1. Зависимость амплитуды  $Ch$ -линии  $A$  от степени деформации образцов  $\delta$ .

$T_{\text{деф}} = 680^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 12 \text{ кг/мм}^2$ . Измерения проводились при сильном насыщении сигнала СВЧ мощностью, значения отнормированы на сигнал ЭПР-эталоны.

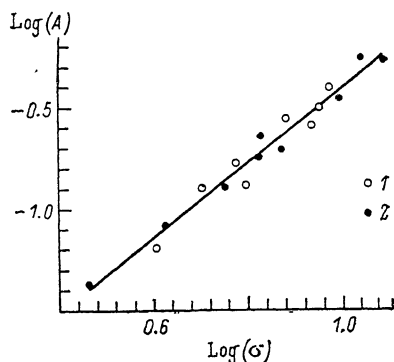


Рис. 2. Зависимость амплитуды  $Ch$ -линии  $A$  (отн. ед.) от значения действующей в процессе деформации нагрузки  $\sigma$  ( $\text{кг}\cdot\text{мм}^{-2}$ ).

Измерения проводились при сильном насыщении сигнала СВЧ мощностью, значения отнормированы на сигнал ЭПР-эталоны. Условия деформации  $680^\circ\text{C} < T_{\text{деф}} < 800^\circ\text{C}$ . 1 —  $\delta \approx 1\%$ ; 2 — данные для образцов с различной степенью деформации ( $0.8\% < \delta < 2\%$ ), пересчитанные по кривой на рис. 1.

ЭДСР, т. е. не привела к появлению линий, соответствующих дислокациям в других ориентациях, что говорит в пользу второго варианта.

Значение дислокационных реакций для формирования  $Ch$ -дефектов можно оценить при помощи деформации образцов вдоль различных осей нагружения. Действительно, при деформации вдоль направления [123] преимущественно работает одна плоскость скольжения (111), в то время как дислокационные реакции между пересекающимися плоскостями скольжения интенсивней будут идти при равной работе обеих плоскостей (деформация вдоль [110]).

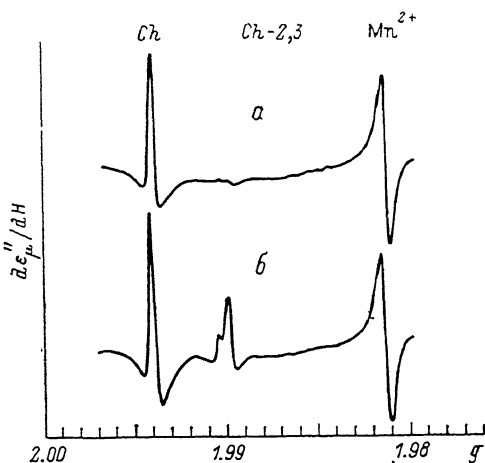
В этих экспериментах использовались образцы из одного слитка бестигельного кремния и деформация при температуре  $700^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$ . Суммарная деформация для случая оси сжатия [110] была в 1.3—1.4 раза меньше, чем в случае оси [123], для получения одинаковой плотности дислокаций ( $N_v \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$ ); сдвиговая нагрузка в случае оси [110] была в 1.2 раза меньше. Величина  $N_v$  в случае оси сжатия [110] получилась в два раза больше, чем для оси [123]. Этот результат хорошо коррелирует с электронно-микроскопическими измерениями количества дислокаций Ломера—Котрелла в деформированных сжатием вдоль [110] и [123] кристаллах кремния [11]. Заметим, что дислокации Ломера лежат вдоль пересечения активных плоскостей скольжения, что в случае сжатия вдоль [110] как раз соответствует направлению [110], вдоль которого лежат « $Ch$ -дефекты».

Таким образом, *Ch*-линия скорее всего связана с дислокациями Ломера. Дополнительно в пользу этого утверждения свидетельствуют электронно-микроскопические исследования самих дислокаций Ломера—Коттрелла [12, 13]. Согласно [13], эти дислокации реконструированы и их ядра асимметричны относительно плоскости (001), что совпадает с требованиями, вытекающими из результатов работы [1]. Кроме того, дислокации Ломера—Коттрелла прямолинейны и их ядра малодофектны, что также согласуется с данными [2, 3].

Анализ образцов, продеформированных при одинаковых  $T$  и  $\sigma$  до разных  $\delta$  ( $\delta$  — степень деформации,  $\sigma$  — сдвиговая нагрузка), показал зависимость  $N_l(\delta)$  (рис. 1). «Насыщение» кривой  $N_l(\delta)$  при  $\delta > 2\%$  можно объяснить следующим образом. При малой плотности дислокаций концентрация мелких химических доноров ( $10^{14}$  P/см<sup>3</sup>) достаточно велика, чтобы поддерживать положение уровня Ферми выше, чем зона  $E_{Ch}$ . В этих условиях величина  $N_l$  примерно пропорциональна плотности *Ch*-дефектов (т. е., по нашему предположению, дислокаций Ломера). При увеличении плотности дислокаций коэффи-

Рис. 3. Спектр ЭДСР образца деформированного CZ-Si ( $T_{\text{деф}}=700^\circ\text{C}$ ,  $\sigma=12$  кг/мм<sup>2</sup>) до (а) и после (б) отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

Справа виден ЭПР-сигнал от эталонного образца (4-я линия  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ ), расположенного в  $H_1$  СВЧ-поле резонатора. Спектры сняты после засветки образца белым светом при 1.4 К.



циент заполнения дислокаций Ломера электронами падает за счет смещения вниз уровня Ферми, что и приводит к прекращению роста  $N_l(\delta)$ . Все дальнейшие измерения были сделаны на образцах с  $\delta < 2\%$ , когда можно было полагать, что  $N_l$  пропорционально плотности *Ch*-дефектов.

Анализ образцов, продеформированных при различных  $T$ ,  $d\delta/dt$  и  $\sigma$  до одной и той же степени деформации  $\delta$ , показал, что увеличение  $d\delta/dt$  ведет к увеличению  $N_l$ , а повышение температуры деформации — к уменьшению  $N_l$ . Однако зависимость для  $N_l$  от сдвиговой нагрузки, действующей в процессе деформации образца  $\sigma$ , носит универсальный характер. На рис. 2 приведены экспериментальные значения величины  $N_l \sim A$  для образцов, продеформированных при различных  $d\delta/dt$  и  $T$ , в зависимости от  $\sigma$  в двойном логарифмическом масштабе. Прямая на рис. 2 соответствует зависимости  $N_l \sim \sigma^2$ . Таким образом, в рамках концепции дислокаций Ломера—Коттрелла полученные результаты характеризуют вероятность рождения этих дислокаций в результате дислокационных реакций.

**Влияние примесей.** Исходя из общих соображений, увеличение концентрации легирующей и электрически нейтральной примеси должно уменьшать интенсивность *Ch*-линии прежде всего за счет уменьшения длины локализации электронов  $L$  в дислокационной зоне  $E_{Ch}$  вследствие того, что как в процессе деформации, так и при отжиге происходит диффузия примесей к дислокациям. Исследования показали, что в образцах с повышенным содержанием кислорода при одинаковых условиях деформации интенсивность *Ch*-линии существенно меньше (для образцов с  $N_O \simeq 10^{16}$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  и  $10^{18}$  ат./см<sup>3</sup> отношение интенсивностей *Ch*-линии составляло соответственно  $\simeq 1 : 0.2 : 0.1$ ). Для образцов с  $N_P \simeq 2 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>3</sup> *Ch*-линия наблюдалась до проведения процедуры отжига и практически исчезла после отжига в течение 1 ч при  $850^\circ\text{C}$ .

Эти эффекты выглядят довольно тривиально и не представляют самостоятельного интереса, но могут быть использованы для исследования процесса диффузии примесей к дислокациям. Однако высокотемпературный отжиг кислородосодержащих образцов приводит к принципиально новым результатам, представляющим, на наш взгляд, специальный интерес.

При отжиге образцов с содержанием кислорода  $N_0 > 10^{17}$  ат./см<sup>3</sup> при  $T=1000$  °С в течение 60 мин появляются дополнительные линии в спектре ЭДСР (рис. 3). Исследования анизотропии интенсивности и  $g$ -фактора этих линий (назовем их  $Ch-2$  и  $Ch-3$ ) при различных взаимных ориентациях полей  $E_1$ ,  $H_0$  и оси вращения образца дают основание утверждать, что дислокации, ответственные за их появление, также расположены в направлении  $[1\bar{1}0]$  и главные оси  $g$ -тензора этих линий очень близки к направлению главных осей  $g$ -тензора для  $Ch$ -линии. В образцах бестигельного кремния аналогичные линии также появляются после более

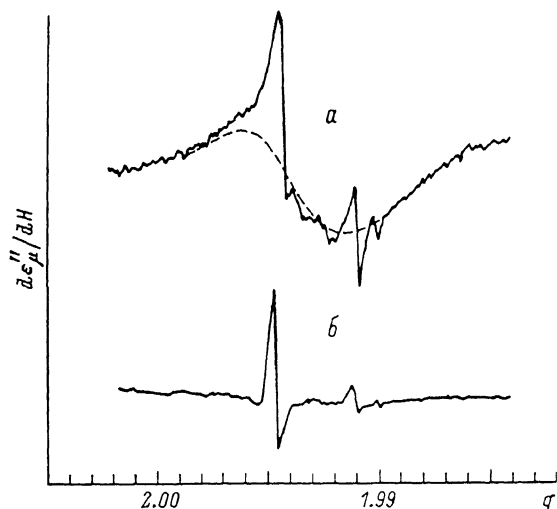


Рис. 4. Спектр ЭДСР образца CZ-Si, деформированного при 825 °С ( $\sigma=8$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\delta=1.2$  %), до (а) и после (б) засветки образца белым светом в резонаторе.

а: коэффициент усиления установки больше в три раза.

длительного отжига, однако их интенсивность меньше в 10—15 раз. Появление линий  $Ch-2$ , 3, на наш взгляд, естественно связать с диффузией атомов электрически нейтральной примеси к дислокациям. Продиффундировавший кислород (или другая плохо контролируемая примесь, например углерод) может изменить величину кристаллического поля, а соответственно и значения  $g$ -тензора. Процесс диффузии атомов кислорода к дислокациям рассмотрен в [14, 15]. Согласно этим результатам, интенсивный процесс диффузии начинается при  $T > 900$  °С, что коррелирует с появлением дополнительных линий ЭДСР. Поскольку параметры новых линий ЭДСР близки к параметрам  $Ch$ -линии, можно утверждать, что длина локализации электронов на участках дислокаций, соответствующих этим новым линиям, также очень велика и составляет сотни ангстрем. Это означает, что после высокотемпературного отжига появляются участки дислокаций Ломера, вблизи (или на) которых кислород располагается не случайным, а регулярным образом.

Согласно [14, 15], кислородосодержащие преципитаты должны растворяться в матрице при температуре 1200 °С в течение 15 мин. Однако в нашем случае аналогичный отжиг с последующей закалкой образцов в жидком азоте не изменил соотношения интенсивностей между исходной  $Ch$ -линией и линиями  $Ch-2$ , 3. Можно предположить, что термостабильность кислородных кластеров на дислокациях Ломера несколько выше, чем в случае частичных дислокаций обычного типа.

Деформация образцов с большим содержанием кислорода при высокой температуре ( $T > 750$  °С) также приводит к появлению линий  $Ch-2$ , 3. Кроме того, возникает еще одна линия (будем называть ее  $Ch-F$ ) шириной 9—10 Э. На рис. 4, а линия  $Ch-F$  показана штрихами. Видны также линии  $Ch$ ,  $Ch-2$ , 3; различие в форме с аналогичными линиями рис. 3 объясняется тем, что в последнем случае спектр снят до засветки образца бе-

лым светом [2, 3]. На рис. 5 представлена зависимость амплитуд линий  $Ch-F$  и  $Ch$  от температуры деформации образцов (образцы деформировались при  $\sigma \approx 8$  кг/мм<sup>2</sup>,  $\delta \approx 2$  %). После засветки образца белым светом при  $T=1.4$  К линия  $Ch-F$  полностью исчезает (рис. 4, б), что говорит о другой энергетике центров, ответственных за эту линию.

Несомненно, что для однозначного выяснения природы этих новых линий ЭДСР требуются дальнейшие исследования, в том числе при помощи электронной микроскопии высокого разрешения.

Можно считать установленным, что  $Ch$ -линия связана с дислокациями, возникающими в процессе пластической деформации кремния. Причем наиболее вероятно, что эти дислокации являются результатом реакций между дислокациями Шокли, движущимися в разных плоскостях скольжения. Все данные по влиянию различных режимов деформации и примесей на интенсивность сигнала ЭДСР непротиворечиво объясняются в предположении, что  $Ch$ -линия связана с дислокациями Ломера. В случае

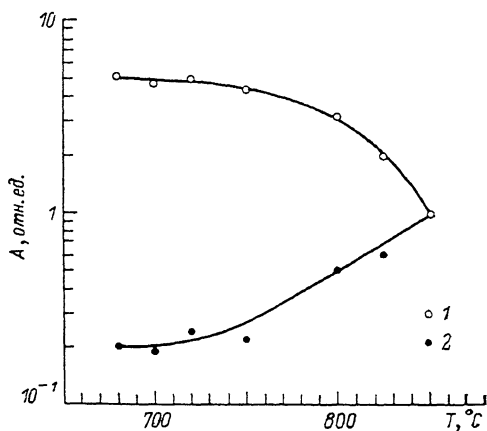


Рис. 5. Изменение амплитуды линий  $Ch$  (1) и  $Ch-F$  (2) для образцов, продеформированных при различных температурах.  $\sigma=8$  кг/мм<sup>2</sup>.

Для  $T_{деф}=850$  °С амплитуды линий получились равными.

подтверждения предлагаемой гипотезы исследования  $Ch$ -линии могут позволить изучать динамику возникновения дислокаций Ломера и их взаимодействие с примесями. Кроме того, полученные данные позволяют утверждать, что после высокотемпературного отжига кислородосодержащих образцов возникают довольно длинные участки дислокаций с регулярным расположением атомов примеси.

#### Список литературы

- [1] Кведер В. В., Кравченко В. Я., Мчедлидзе Т. Р., Осипьян Ю. А., Хмельницкий Д. Е., Шалыгин А. И. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 4. С. 202.
- [2] Кведер В. В., Мчедлидзе Т. Р., Осипьян Ю. А., Шалыгин А. И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 4 (10). С. 1470—1489.
- [3] Кведер В. В., Кошелев А. Е., Мчедлидзе Т. Р., Осипьян Ю. А., Шалыгин А. И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 1. С. 183—191.
- [4] Wessel K., Alexander H. // Philos. Mag. 1977. V. 35. N 6. P. 1523—1536.
- [5] Kveder V. V., Ossipyan Yu. A., Schröter W., Zoth G. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 72. N 2. P. 701—713.
- [6] Jones R., Marklund S. // Phys. St. Sol. (b). 1980. V. 101. N 2. P. 585—589.
- [7] Золотухин М. Н., Кведер В. В., Осипьян Ю. А., Сагдеев И. Р. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1412—1418.
- [8] Ионенана И., Сумино К. // Изв. АН СССР. 1987. Т. 51. № 9. С. 1485—1489.
- [9] Lomer W. M. // Philos. Mag. 1951. V. 42. N335. P. 1327—1331.
- [10] Cotrell A. H. // Philos. Mag. 1952. V. 43. N341. P. 645—647.
- [11] Kirscht F.-G., Dörschel J. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 58. N 1. P. K5—K6.
- [12] Bourett A., Dessaux J., Renault A. // J. Microsc. Et Spectrosc. 1977. V. 5. N 2. P. 467—474.
- [13] Bourett A., Dessaux J., Renault A. // Philos. Mag. 1982. V. A45. N 1. P. 1—20.
- [14] Sumino K. // J. de Phys. 1983. Coll. c 4. V. 44. N 1. P. 195—205.
- [15] Bourret A. // Proc. 13 ICDS. Coronado. California, 1984. P. 129—131.