

07,08,03

Электрические свойства пластически деформированного кремния при взаимодействии с примесью железа

© О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: yakimov@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2010 г.
В окончательной редакции 12 декабря 2010 г.)

Методами растровой электронной микроскопии и нестационарной спектроскопии глубоких уровней исследовано изменение рекомбинационных свойств пластически деформированного кремния в результате взаимодействия с примесью железа, введенной посредством диффузии при 1000°С. Обнаружено увеличение рекомбинационной активности дислокаций и плоскостей скольжения за дислокациями вследствие ускоренного образования на этих дефектах преципитатов железа. Из измерений наведенного электронным пучком тока проведены оценки концентрации и рассчитаны размеры образующихся преципитатов, которые достигали нескольких сотен нанометров.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 10-02-00300-а).

1. Введение

Железо является одной из наиболее изученных примесей переходных металлов в кремнии. Оно обладает достаточно высоким коэффициентом диффузии, проникает в кремний даже при комнатной температуре и отличается чрезвычайно высокой способностью к комплексообразованию. В кремнии методом электронного парамагнитного резонанса идентифицировано более 30 комплексов, содержащих железо. В запрещенной зоне кремния выявлено около 20 энергетических уровней, связанных с железом и его комплексами [1,2]. Однако до сих пор нет полного понимания всех свойств этой примеси в кремнии, поскольку поведение железа очень чувствительно к условиям термообработки и к примесно-дефектному составу кристалла. В частности, это относится к взаимодействию с протяженными дефектами (дислокациями, границами зерен, кислородными преципитатами, дефектами упаковки и т.п.), которое играет существенную роль в формировании электрической активности как самих дефектов, так и атомов железа, что в итоге и будет определять электрические свойства кремния. В последние годы этот вопрос вызывает большой практический интерес, связанный с широким использованием так называемого „солнечного“ (поликристаллического, мульткристаллического) кремния для солнечной энергетики. В отличие от монокристаллического кремния электронного качества „солнечный“ кремний содержит в довольно большой концентрации примеси, в том числе и примеси переходных металлов, и структурные дефекты решетки — дислокации, границы зерен и другие дефекты. Наличие в таком материале примесей и протяженных дефектов приводит к понижению эффективности и ускорению деградации элементов [3],

а образование преципитатов, особенно преципитатов, формирующихся на протяженных дефектах, к понижению эффективности процессов геттерирования. Большое число экспериментальных работ было посвящено исследованиям поведения железа в „солнечном“ кремнии, и, в частности, было показано, что скорость преципитации железа в поликристаллическом кремнии возрастает пропорционально концентрации дислокаций, границ зерен и дефектов в зернах [4]. Однако присутствие в таком материале целого набора структурных дефектов делает весьма затруднительным определение вклада каждого из этих дефектов в процесс преципитации. Поэтому для понимания процессов преципитации железа в кремнии вблизи структурных дефектов и влияния на электрические свойства продуктов этого взаимодействия необходимы исследования образцов, содержащих выделенный тип таких дефектов.

В настоящей работе исследовалось взаимодействие железа с такими структурными дефектами кристаллической решетки, как дислокации и плоскости скольжения за дислокациями. Одним из важных аспектов изучения взаимодействия железа с протяженными дефектами является исследование влияния преципитатов, формирующихся на этих дефектах, на время жизни неравновесных носителей заряда и повышение рекомбинационной активности самих протяженных дефектов в результате такого взаимодействия. Методами наведенного электронным пучком тока (ЕВИС) и нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) исследовались электрические свойства дислокаций и плоскостей скольжения за дислокациями, введенными пластической деформацией, в кремнии дырочного типа проводимости до и после диффузии железа. Из величины контраста были проведены количественные оценки локальной концентрации центров рекомбинации в образцах с дислокациями после

диффузии железа и определены возможные размеры precipитатов, наблюдаемых методом EBIC.

2. Методика

Образцы, вырезанные из пластины Si *p*-типа, выращенного по методу Чохральского и легированного бором с концентрацией 10^{15} cm^{-3} , деформировались четырехточечным изгибом при температуре 700°C . Источником дислокаций служила царапина, которая наносилась на верхнюю сторону образца. При таком методе деформации нагрузка прикладывалась к центральной части образца, а края образца в процессе деформации оставались без нагрузки и не содержали дислокаций. Эти участки образцов использовались в качестве контрольных для сравнения, поскольку деформированный и недеформированный участки принадлежали одним и тем же образцам, и поэтому все режимы термообработки для них были идентичны. Плотность введенных дислокаций не превышала значений 10^6 cm^{-2} .

Для диффузии железа на поверхность образца наносился водный раствор FeCl_3 , после высыхания которого проводилась термообработка при 1000°C в течение 30 min и закалка. Затем образец подвергался механической шлифовке для удаления остатков Fe с поверхности и химической полировке для удаления приповерхностного слоя толщиной несколько десятков микрометров.

Для измерений методами EBIC и DLTS на поверхности образца формировались барьеры Шоттки путем вакуумного напыления Al, при этом часть диодов приходилась на участок с дислокациями, а несколько диодов располагались на недеформированных краях образца, где дислокации отсутствовали, и служили в качестве контрольных. Омические контакты создавались втиранием Al–Ga пасты в обратную сторону образцов.

Исследование центров с глубокими уровнями после диффузии железа на участках с дислокациями и на контрольных участках проводилось методом DLTS в интервале температур 80–300 K на компьютеризированной установке, где в качестве коррелятора использовался Lock-in усилитель. Затем барьеры Шоттки и омические контакты удалялись и проводилась термообработка при 700°C в течение 120 min с медленным охлаждением для полной преципитации Fe в кремнии, после чего барьеры Шоттки формировались вновь для измерений DLTS и EBIC.

Рекомбинационная активность дислокаций и следов за дислокациями исследовалась методом EBIC в растровом электронном микроскопе JSM-840A (JEOL) с токовым усилителем Keithley 428. Измерения EBIC проводились при комнатной температуре. Величина контраста определялась по формуле $C(r) = 1 - I_c(r)/I_{c0}$, где $I_c(r)$ и I_{c0} — величина собираемого барьером Шоттки тока при фокусировании электронного пучка в точке r вблизи дефекта и вдали от него соответственно.

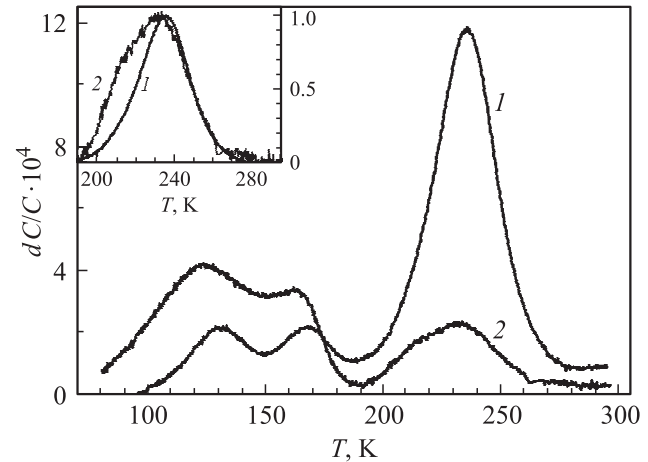


Рис. 1. Спектры глубоких уровней в контрольном (1) и деформированном (2) *p*-Si после диффузии железа при 1000°C в течение 30 min и закалки. На вставке приведены характерные участки спектров, где величина сигнала нормирована на его максимальное значение. Условия измерений: частота повторения импульсов 20.8 Hz, длительность заполняющих импульсов 1 ms.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры DLTS, измеренные на участке с дислокациями и на контрольном недеформированном участке исследуемого образца после диффузии железа. Известно [5–9], что после диффузии Fe и закалки в кремнии *p*-типа методом DLTS можно наблюдать электрически активные центры с энергией активации $E_V - E = 0.38 \text{ eV}$, принадлежащие железу в междоузельной позиции (Fe_i). Для используемой в эксперименте частоты измерений глубокий уровень, связанный с Fe_i , должен наблюдаться в спектре при температуре $\sim 236 \text{ K}$. На контрольном участке в спектре наблюдаются три пика, один из которых при температуре 236 K, причем его амплитуда превосходит амплитуду двух других низкотемпературных пиков почти на порядок величины. Из частотно-температурной зависимости была построена кривая Аррениуса и получено значение энергии активации для этого центра $E_V + 0.38 \text{ eV}$, которое совпадает с энергией активации для Fe_i . Спектр, измеренный на участке с дислокациями, также содержит три пика, температурное положение одного из которых довольно близко к положению глубокого уровня Fe_i , однако этот пик имеет неправильную форму — уширенную низкотемпературную сторону, что хорошо видно на вставке к рис. 1. Вероятно, что пик представляет собой суперпозицию двух центров с глубокими уровнями, которые имеют близкие параметры и плохо разрешаются в стандартном методе измерения спектров DLTS. Даже если один из этих уровней и принадлежит Fe_i , то его концентрация в несколько раз меньше, чем на контрольном участке.

Таким образом, видно, что если в контрольном образце после закалки от температуры 1000°C методом DLTS легко выявляется железо в междоузельной позиции, то в образцах с плотностью дислокаций порядка 10^6 см^{-2} железо после такой же закалки если и присутствует, то в существенно меньшей концентрации. Это обстоятельство означает, что в пластически деформированной области образцов большая часть атомов железа успевает преципитировать даже в процессе закалки. После второй термообработки при 700°C в течение 120 min с медленным охлаждением в спектрах DLTS пиков, связанных с уровнем Fe_i , обнаружено не было ввиду полной преципитации Fe в кремнии.

На рис. 2 представлены изображения участка образца с дислокациями в режимах наведенного тока и вторичных электронов, полученные после диффузии Fe и термообработки при 700°C . Исследования методом EBIC показали, что если в контрольных образцах не выявлено дефектов с заметным контрастом, на деформированных участках значительная часть дислокаций, хотя далеко не все, обладает большим ($\sim 15\text{--}25\%$) контрастом в режиме наведенного тока. Следы за дислокациями также демонстрируют контраст $\sim 10\text{--}15\%$. Прежде всего необходимо отметить, что обычно при комнатной температуре контраст, связанный с чистыми дислокациями, не превышает 1%, а контраст, обусловленный следами за дислокациями, имеет величину $\sim 1\text{--}4\%$ [10–12]. Поэтому наблюдаемую величину контраста можно объяснить „загрязнением“ этих протяженных дефектов преципитатами железа. Большая величина контраста, и особенно тот факт, что далеко не все дислокации проявляют заметный контраст, по-видимому, свидетельствует о том, что преципитаты железа, образующиеся в использованных условиях обработки, довольно большие и расстояние между ними, даже вблизи протяженных дефектов, достаточно велико. Измерения проводились при энергии пучка 25 keV, размеры области генерации электронно-дырочных пар составляют порядка $4\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$, при этом мы не можем фиксировать контраст в области пространственного заряда диода Шоттки $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$; следовательно, тестируемая глубина находится в пределах $3\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$. Поэтому не на всех дислокациях преципитаты могут попадать в исследуемую область. Из рис. 2 видно, что изображения дефектов, полученные методом EBIC имеют различный размер и интенсивность. Это может быть связано как с разными размерами самих преципитатов, так и с тем, что в методе EBIC фиксируется интегральный сигнал с различной глубины кристалла. Тем не менее в соответствии с [13] и в предположении, что контраст связан с одним преципитатом и скорость рекомбинации на его поверхности очень большая, из величины EBIC контраста можно оценить радиус наблюдаемых преципитатов. Были получены значения порядка $300\text{--}400\text{ nm}$.

С другой стороны, из количества темных точек на EBIC изображениях была рассчитана средняя концентрация преципитатов $(1\text{--}4) \cdot 10^8\text{ см}^{-3}$. Учитывая, что

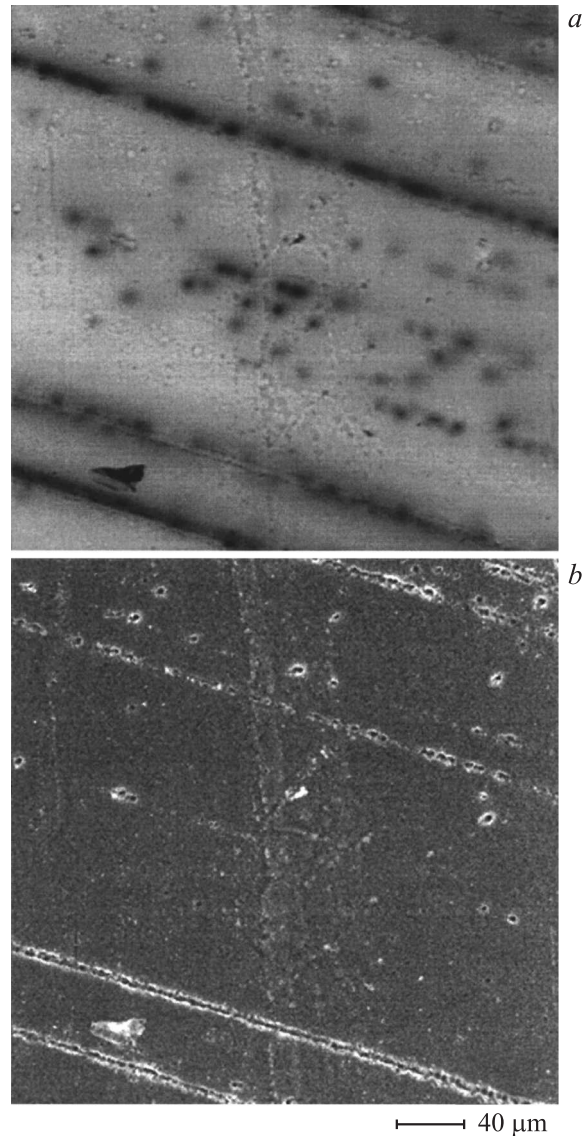


Рис. 2. Изображения в режиме наведенного тока (а) и вторичных электронов (b) *p*-Si с дислокациями после диффузии железа при 1000°C в течение 30 min и отжига при 700°C в течение 120 min.

концентрация железа в указанных условиях диффузии должна достигать значений порядка $4 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ [14], среднее количество атомов железа в одном преципитате можно оценить как $(1\text{--}4) \cdot 10^6$. Тогда из простого расчета в предположении сферической формы преципитата его средний радиус должен быть порядка $20\text{--}30\text{ nm}$, что на порядок величины отличается от оценки из EBIC контраста. Такое различие можно объяснить, если предположить, что концентрация железа в деформированном образце выше, чем в бездислокационном кристалле. Это обстоятельство приводит к росту преципитатов большого размера на дислокациях и вблизи плоскостей скольжения. Однако, возможно, что наблюдаемые преципитаты являются кислородными преципитатами,

декорированными атомами железа, поскольку движение дислокации по кристаллу способствует собиранию кислорода и формированию в ее атмосфере примесных комплексов [15]. Кроме того, есть экспериментальные результаты [16,17], указывающие на то, что железо ускоряет преципитацию кислорода на финальной стадии.

С помощью рентгеновского микроанализа удалось выявить наличие железа вблизи протяженных дефектов, правда только в отдельных областях рядов дислокаций. Проведенные измерения показывают, что количество железа в тестируемой области объемом около $1\mu\text{m}^3$ составляет $\sim 10\%$ от общего числа атомов. В предположении сферической формы это соответствует радиусу преципитата $\sim 170\text{--}360\text{ nm}$. Железо удалось обнаружить только в малой части дефектов, выявленных методом EBIC, вследствие ограниченной чувствительности рентгеновского микроанализа. По-видимому, железо удалось выявить либо в областях достаточно плотного скопления мелких преципитатов, либо в преципитатах большого размера. Нельзя исключать также, что если преципитаты железа нерастворимы в полирующем растворе, при травлении они могут накапываться на поверхности вблизи протяженных дефектов.

В недеформированной области даже после термообработки при 700°C , когда основная часть атомов железа собирается в преципитаты, в режиме EBIC дефектов с заметной рекомбинационной активностью выявить не удалось. По-видимому, их размер слишком мал, чтобы давать заметный рекомбинационный контраст, и/или плотность достаточно высока, чтобы отдельные преципитаты не разрешались в режиме EBIC. Кроме того, нельзя исключать, что состав преципитатов, образующихся в недеформированной области и вблизи протяженных дефектов, а следовательно, и их электрическая активность, различаются. Различие размеров преципитатов железа в областях с дислокациями и без них может определять разную стабильность таких преципитатов и соответственно их устойчивость по отношению к процессам геттерирования.

Следует также отметить формирование преципитатов железа вблизи следов за дислокациями. Как показано в [18], эти следы нестабильны при отжиге и по крайней мере их рекомбинационная активность существенно понижается после отжига при $800\text{--}850^\circ\text{C}$. В настоящей работе обнаружено, что после отжига при 1000°C вблизи плоскостей скольжения образуются преципитаты железа, что позволяет предположить наличие в этой области остаточных дефектов, которые служат местами зарождения преципитатов даже после такой высокотемпературной обработки.

4. Заключение

Таким образом, обнаружено, что дислокации и дефекты вблизи плоскостей скольжения дислокаций существенно ускоряют преципитацию атомов железа в крем-

нии. При этом образуются преципитаты значительно больших размеров, чем в недеформированном кремнии. Не исключено, что и состав преципитатов в деформированной и недеформированной областях различается. Поэтому представляет интерес исследовать такие образцы на сфокусированных источниках рентгеновского излучения, тем более что размеры полученных в данных условиях преципитатов должны обеспечить достаточную надежность таких исследований.

Список литературы

- [1] K. Graff. Metal impurities in silicon-device fabrication. Springer, Berlin (1995). 216 p.
- [2] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber. Appl. Phys. A **69**, 13 (1999).
- [3] B.L. Sopori. Mater. Sci. Forum **258–263**, 527 (1997).
- [4] J. Bailey, E.R. Weber. Phys. Status Solidi A **137**, 515 (1993).
- [5] H. Feichtinger, A. Gschwandtner, J. Waihl. Phys. Status Solidi A **53**, K71 (1979).
- [6] В.Б. Воронков, А.А. Лебедев, А.Т. Мамадалимов, Б.М. Урунбаев, Т.А. Усманов. ФТП **14**, 2050 (1980).
- [7] H. Lemke. Phys. Status Solidi A **64**, 215 (1981).
- [8] K. Wüstel, P. Wagner. Appl. Phys. A **27**, 207 (1982).
- [9] S.D. Brotherton, P. Bradley, A. Gill. J. Appl. Phys. **57**, 1941 (1985).
- [10] O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N. Yarykin, B. Pichand. J. Phys.: Cond. Matter **16**, S201 (2004).
- [11] M. Acciarri, S. Binetti, O.V. Feklisova, E.A. Steinman, E.B. Yakimov. Solid State Phenom. **95–96**, 453 (2004).
- [12] O.V. Feklisova, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi C **4**, 8, 3105 (2007).
- [13] C. Donolato. Semicond. Sci. Technol. **7**, 37 (1992).
- [14] E.R. Weber. Appl. Phys. A **30**, 1 (1983).
- [15] I.E. Bondarenko, V.G. Eremenko, V.I. Nikitenko, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi A **60**, 341 (1980).
- [16] K. Schmalz, F.G. Kirscht, S. Niese, H. Richter. M. Kittler, W. Seifert, I. Babanskaya, H. Klose, K. Tittelbach-Helmrich, J. Schoneich. Phys. Status Solidi A **100**, 69 (1987).
- [17] M. Hourai, K. Murakami, T. Shigematsu, N. Fujino, T. Shiraiwa. Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2413 (1989).
- [18] O.V. Feklisova, B. Pichaud, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi A **202**, 5, 896 (2005).