

УДК 621.315.592

Влияние динамического старения дислокаций на деформационное поведение примесных полупроводников

© Б.В. Петухов[¶]Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Получена 28 февраля 2001 г. Принята к печати 14 июня 2001 г.)

Произведено обобщение теории Александра–Хаазена, описывающей деформационное поведение малодислокационных кристаллов полупроводников, с учетом эффекта динамического старения дислокаций, обусловленного увлечением примесей. Развитая теория объясняет ряд качественных отличий упруго-пластического перехода в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского, от наблюдаемых в более чистых кристаллах. В частности, это касается зависимости высоты зуба текучести от начальной плотности дислокаций и ослабления скоростной чувствительности деформирующего напряжения.

1. Введение

Дислокации, будучи протяженными дефектами кристаллической решетки, оказывают существенное влияние на электрофизические и механические свойства полупроводников. Взаимодействие с легирующими примесями изменяет динамику дислокаций и позволяет тем самым целенаправленно создавать полупроводниковые материалы с нужными характеристиками. Так, например, кристаллы кремния, выращенные методом Чохральского и содержащие заметное количество атомов кислорода и других примесей, оказываются более подходящими для создания на их основе интегральных схем, чем более чистые кристаллы, выращенные методом зонной плавки [1,2]. Это обусловлено образованием вокруг дислокаций иммобилизирующих примесных атмосфер, так называемым "старением дислокаций".

Возможно как старение статических дислокаций за счет диффузии к ним примесных атомов, так и увлечение примесей движущимися дислокациями ("динамическое старение"). В первом случае из-за взаимодействия с примесной атмосферой возникают некоторые "стартовые напряжения", которые необходимо преодолеть, чтобы стронуть дислокацию с места [3–5]. Во втором случае это взаимодействие создает дополнительное торможение, перенормирующее движущую силу. В определенных условиях динамическое старение приводит к нестабильному скачкообразному движению дислокаций вследствие отрывов их от своих атмосфер [6].

Экспериментально изучаются как подвижность индивидуальных дислокаций, так и макроскопическая пластическая деформация полупроводниковых кристаллов [1–5,7–10]. В дальнейшем речь будет идти о механических испытаниях образцов типа активного нагружения (при постоянной скорости деформации $\dot{\epsilon} = \text{const}$). Пластическая деформация кристаллов с низкой начальной плотностью дислокаций отличается специфически немонотонным поведением кинетических кривых при переходе от упругой стадии к развитому пластическому

течению. После достижения максимума напряжения в конце участка, соответствующего упругой деформации (так называемого верхнего предела текучести τ_u), при образовании достаточно большой плотности подвижных дислокаций начинается интенсивное пластическое течение и происходит частичная разгрузка (падение нагрузки до так называемого нижнего предела текучести τ_l , формирующее "зуб текучести" на деформационной кривой). Затем деформирующее напряжение τ относительно медленно нарастает за счет упрочнения внутренними напряжениями, обусловленными, в частности, полями народившихся дислокаций $\tau_{i1} = \alpha\sqrt{\rho}$, α — коэффициент тейлоровского упрочнения. На рис. 1 показан качественный ход деформационных кривых $\tau(t)$ в чистых и примесных кристаллах.

Для описания начальной стадии пластической деформации чистых исходно малодислокационных кристаллов Александром и Хаазеном была предложена модель, позволившая объяснить существование зуба текучести и приблизительно рассчитать величины верхнего и нижнего

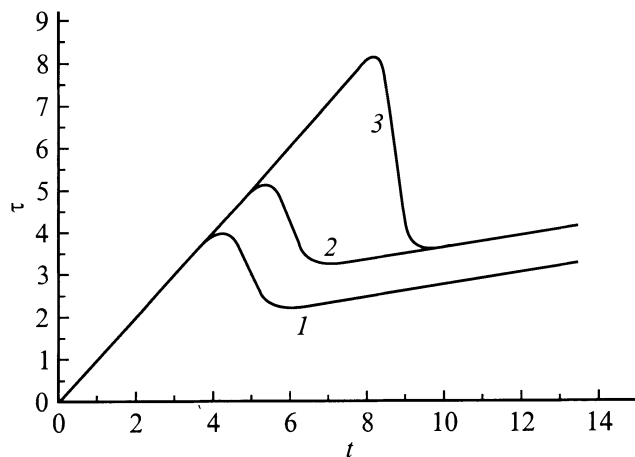


Рис. 1. Деформационные кривые, $\alpha_* = 1$. 1 — чистый кристалл, $c_s = c_2 = 0$; 2 — иллюстрация эффекта динамического старения, $\beta c_s = \beta c_2 = 1$; 3 — преобладание статического старения, $\beta c_s = 6$, $\beta c_2 = 1$.

[¶] E-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

пределов текучести [10]. Однако примесные полупроводники проявляют ряд особенностей, не укладывающихся в рамки модели Александра–Хаазена. Помимо существенного увеличения деформирующего напряжения, высота зуба текучести оказывается слабо зависящей от исходной плотности дислокаций вопреки выводам работы [10] для чистых полупроводников. Имеются также отличия в поведении скоростной чувствительности деформирующего напряжения и другие расхождения. В настоящей работе модель Александра–Хаазена будет модифицирована и обобщена применительно к примесным полупроводникам с учетом явления динамического старения дислокаций. Вначале кратко опишем модель, принимаемую для беспримесных исходно малодислокационных кристаллов.

2. Модель Александра–Хаазена

Кинетика размножения дислокаций описывается уравнением [10,11]

$$\frac{dN}{dt} = wNV. \quad (1)$$

Здесь N — плотность дислокаций, начальное значение которой есть N_0 , $V = \tau_e B$ — скорость дислокаций, τ_e — эффективные напряжения, получающиеся из внешнего напряжения τ вычитанием внутренних противодействующих напряжений. Согласно [1–5,7–10], B содержит аррениусовский множитель: $B = V_0 \exp(-E/kT)$. В оригинальной модели Александра–Хаазена коэффициент размножения w считался пропорциональным τ_e . Однако позднее было обнаружено, что при описании экспериментальных данных для кремния лучше считать w некоторой постоянной [1]. Этот вариант модели и будет изучаться в настоящей работе.

Изменение напряжения описывается соотношением, выражающим скорость полной деформации $\dot{\epsilon}$ как сумму упругого и пластического вкладов,

$$\frac{1}{S} \frac{d\tau}{dt} = \dot{\epsilon} - NbV. \quad (2)$$

Здесь S — комбинированный упругий модуль образца и испытательной машины, b — величина вектора Бюргерса дислокаций.

Будем измерять напряжение в единицах τ_* , плотность дислокаций в единицах N_* , время в единицах t_* , введем также безразмерный коэффициент упрочнения α_* :

$$\tau_* = \sqrt{\frac{S\dot{\epsilon}}{wB}}, \quad t_* = \frac{1}{\sqrt{Sw\dot{\epsilon}B}}, \quad N_* = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{w\dot{\epsilon}}{SB}},$$

$$\alpha_* = \frac{\alpha}{\sqrt{b}} \left(\frac{B}{\dot{\epsilon}}\right)^{1/4} \left(\frac{w}{S}\right)^{3/4}.$$

Уравнения (1), (2) примут вид

$$\dot{N} = N\tau_e, \quad (3)$$

$$\dot{\tau} = 1 - N\tau_e. \quad (4)$$

Решение уравнений (3), (4) приводит к следующим результатам. Верхний предел текучести описывается выражением

$$\tau_u \approx \sqrt{2 \ln(1/N_0)} - \frac{\ln \sqrt{2 \ln(1/N_0)} + 1}{\sqrt{2 \ln(1/N_0)}}. \quad (5)$$

Нижний предел текучести дается формулами

$$\tau_l = \begin{cases} 3(\alpha_*/2)^{2/3}, & \alpha_* < 2 / [2 \ln(1/N_0)]^{3/4} \\ \alpha_1 \sqrt{t_a + \alpha_*^2/4} - \alpha_*^2/2 \\ \quad + 1/(t_a + \alpha_*^2/4), & \alpha_* > 2 / [2 \ln(1/N_0)]^{3/4}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь t_a — положение минимума деформационной кривой,

$$t_a = \sqrt{2 \ln(1/N_0)} + [2/\sqrt{2 \ln(1/N_0)}] \\ \times \ln \left\{ \left[\sqrt{2 \ln(1/N_0)} + \alpha_*^2/4 \right]^{1/2} - \alpha_*/2 \right\}.$$

С ростом коэффициента упрочнения α_* нижний предел текучести повышается, и при превышении некоторого критического значения α_{*c} зуб текучести исчезает, деформационная кривая становится монотонной. Критическая величина упрочнения определяется соотношением

$$\ln(1/N_0) \approx \frac{9}{2} \left(\frac{\alpha_{*c}}{2}\right)^{4/3} + \frac{2}{3} \ln(\alpha_{*c}/54) + 3. \quad (7)$$

Перейдем к обобщению этих результатов с учетом динамического старения дислокаций.

3. Модель динамического старения дислокаций

Увлечение примесей будем описывать уравнением

$$\frac{dc}{dt} = c_0 \frac{rVt_*}{a^2} = c_2 \tau_e, \quad (8)$$

где c — концентрация примесных атомов на дислокации (доля атомов, приходящихся на один параметр решетки), c_0 — концентрация примесей в объеме кристалла, r — радиус захвата примесей, минимальное значение которого есть период решетки a , $c_2 = c_0 r/a^2 w$. Уравнение (8) подразумевает, что в единицу времени захватываются все примеси в слое шириной r и длиной V . Скорость дислокаций предполагается не слишком большой, чтобы примеси успевали подтягиваться за их перемещением.

После смещения дислокации на несколько периодов решетки концентрация примесей на дислокации начинает заметно превосходить объемную концентрацию c_0 . В теории старения дислокаций с избытком атомов в ядре дислокаций принято связывать тормозящее напряжение $\tau_{i2} = \beta c$ [6], где коэффициент пропорциональности β имеет порядок величины $E_b/a^2 \tau_*$, E_b — энергия связи примеси с дислокацией. Этот вклад также

уменьшает эффективное напряжение τ_e , движущее дислокацию, так что $\tau_e = \tau - \tau_{i1} - \tau_{i2}$. Предполагается, что изменение движущей силы является главным эффектом влияния примесей, более существенным, чем, например, модификация параметров.

Количество примесей, собранное дислокацией, определяется длиной ее пробега, которая зависит от времени рождения данной дислокации. Соответственно эффективные напряжения, ощущаемые дислокациями, рожденными в различные моменты времени, будут различными. Дислокация, рожденная в момент времени t_1 , соберет ко времени t концентрацию примесей $c(t, t_1)$, определяемую согласно (8) соотношением

$$c(t, t_1) = c_2 \int_{t_1}^t [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c(t, t_1)] dt. \quad (9)$$

Имевшиеся в кристалле исходные дислокации с плотностью N_0 успевают приобрести некоторую концентрацию примесей c_s до начала процесса деформации за счет статического старения. С этой примесной атмосферой связано стартовое напряжение βc_s , которое необходимо преодолеть, чтобы дислокации задвигались и процесс пошел. Таким образом, поначалу имеет место только упругая деформация и напряжение линейно возрастает до момента времени $t_s = \beta c_s$. Затем дислокации начинают двигаться и размножаться, возникает пластическое течение.

Производство новых дислокаций будет различным на дислокациях с различной предысторией. Чтобы учесть это обстоятельство, введем величину $\rho(t)$ — плотность дислокаций, рожденных в интервале времени между t и $t+dt$. Тогда прирост полной плотности дислокаций ΔN за время dt будет даваться величиной $\Delta N = \rho(t) dt$. Эта величина представляет собой сумму вкладов, производимых всеми дислокациями, как исходными, так и вновь рожденными, в различные моменты времени между t_s и t . В результате имеем соотношение

$$\rho(t) = N_0 [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c_i(t)] + \int_{t_s}^t \rho(t_1) [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c(t, t_1)] dt_1. \quad (10)$$

Здесь $c_i(t)$ — концентрация примесей на исходных дислокациях.

Дислокации, рожденные в различные моменты времени t_1 , движутся в рассматриваемый момент времени t с различными скоростями $V(t, t_1)$ и дают, следовательно, различный вклад в скорость пластического течения образца $\dot{\epsilon}_p$. Суммируя все вклады, получаем обобщенное соотношение Орована

$$\dot{\epsilon}_p = N_0 b V_i(t) + \int_{t_s}^t \rho(t, t_1) b V(t, t_1) dt_1. \quad (11)$$

Здесь $V_i(t)$ — скорость исходных дислокаций. В безразмерных переменных уравнение для изменения деформи-

рующего напряжения принимает вид

$$\dot{\tau} = 1 - N_0 [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c_i(t)] - \int_{t_s}^t \rho(t_1) [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c(t, t_1)] dt_1. \quad (12)$$

Отметим некоторое своеобразие влияния динамического старения дислокаций на пластическую деформацию кристаллов. В то время как обычно считается возможным пренебречь флуктуациями внутреннего напряжения и считать его одинаковым для всех дислокаций, в рассматриваемой задаче существование различных внутренних напряжений, ощущаемых дислокациями, рожденными в разное время и имеющих различные длины пробега, необходимо принимать во внимание. Наличие таких не локальных во времени внутренних напряжений, вообще говоря, усложняет детальное описание многих характеристик процесса деформирования. Однако в рамках рассматриваемой простой модели удастся относительно легко получить описание изменения во времени полного деформирующего напряжения и полной плотности дислокаций.

Приведем соотношение, описывающее полный прирост плотности дислокаций ко времени t , получаемое интегрированием уравнения (10) с учетом (8),

$$\Delta N(t) = \int_{t_s}^t \rho(t) dt = N_0 [c_i(t) - c_s] / c_2 + (1/c_2) \int_{t_s}^t \rho(t_1) c(t, t_1) dt_1. \quad (13)$$

Используя это соотношение, содержащее усредненное внутреннее напряжение, создаваемое примесями на всех рожденных дислокациях, интегральное уравнение (10) можно привести к дифференциальному

$$\Delta \dot{N} = \Delta N [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c_2] + N_0 [\tau(t) - \alpha_* \sqrt{N(t)} - \beta c_s]. \quad (14)$$

Кроме того, сопоставляя уравнения (10) и (12), приходим к соотношению $\dot{\tau} = 1 - \rho(t)$, интегрируя которое, получаем

$$\tau(t) = t - \Delta N(t). \quad (15)$$

Это соотношение дает возможность исключить переменную τ из (14) и в результате получить замкнутое уравнение относительно величины $\Delta N(t)$.

Исследуем начальную стадию процесса, когда плотность дислокаций еще мала и в уравнении (14) можно пренебречь нелинейными вкладами, приведя его к виду

$$\Delta \dot{N} \approx (t - \beta c_2) \Delta N + N_0 (t - \beta c_s). \quad (16)$$

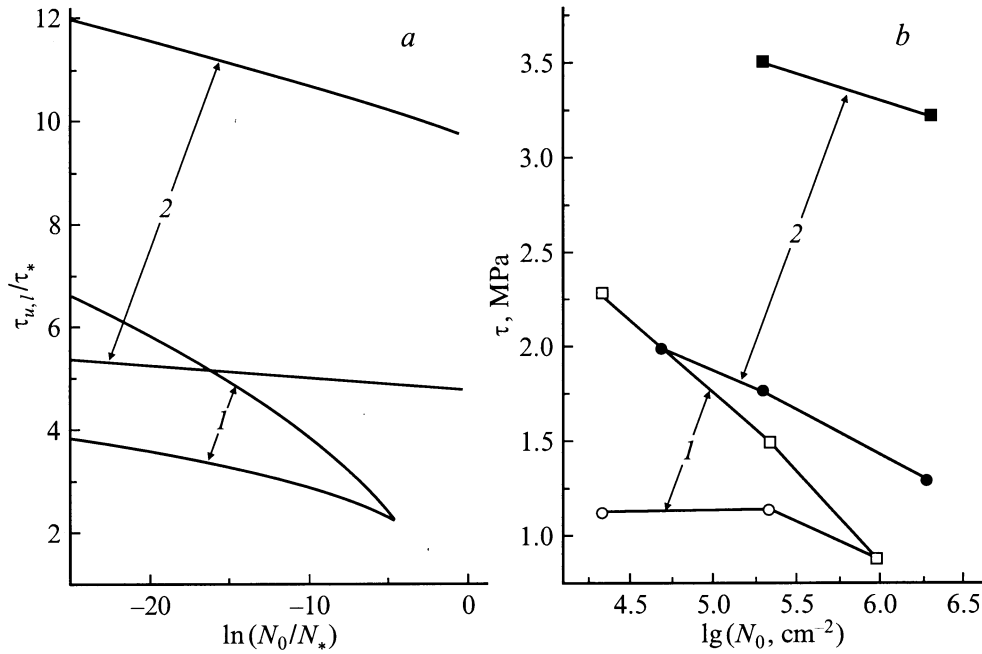


Рис. 2. Иллюстрация зависимости верхнего и нижнего пределов текучести от начальной плотности дислокаций. *a* — расчет, $\alpha_* = 1$: 1 — чистый кристалл, $c_s = c_2 = 0$; 2 — примесный кристалл, $\beta(c_s - c_2) = 10$. *b* — экспериментальные данные [12] для кремния, выращенного методом зонной плавки (1) и методом Чохральского (2).

Решением этого упрощенного уравнения является

$$\Delta N(t) = N_0 \exp(t^2/2 - \beta c_2 t) \times \int_{t_s}^t (t' - \beta c_s) \exp(-t'^2/2 + \beta c_2) dt'. \quad (17)$$

Интеграл в (17) быстро сходится, и при достаточно больших t можно положить верхний предел равным бесконечности. Имеем при этом

$$\Delta N(t) = N'_0 \exp\{(t - \beta c_2)^2/2\}, \quad (18)$$

где

$$N'_0 = N_0 \int_0^\infty t \exp\left\{-\frac{1}{2}[t + \beta(c_s - c_2)]^2\right\} dt. \quad (19)$$

Нетрудно видеть, что произведенный вывод допускает обобщение на случай наличия спектра стартовых напряжений $\tau_s = \beta c_s$. Для этого в силу линейности исходного уравнения (16) достаточно просто усреднить по спектру окончательное выражение (19).

Как видно из (18), при $t > \beta c_2$ плотность вновь рожденных дислокаций резко нарастает со временем и вскоре начинает превосходить исходное значение N_0 . При этом можно пренебречь слагаемым с N_0 в (14), и получающееся уравнение отличается от беспримесного (3) лишь сдвигом по времени на βc_2 . Роль начального значения плотности дислокаций, как видно из (18),

играет в этом случае величина N'_0 . Таким образом, задача сведена к ранее решенной, и мы можем воспользоваться известными результатами (5)–(7) с соответствующей перенормировкой параметров: сдвигом напряжения на βc_2 и заменой N_0 на N'_0 . Если пределы текучести в чистом кристалле обозначить $\tau_{u,l}^0(N_0)$, то в примесном эти величины будут даваться формулами $\tau_{u,l} = \beta c_2 + \tau_{u,l}^0(N'_0)$ с N'_0 , определяемым выражением (19). Возвращаясь к размерным величинам, имеем для верхнего предела текучести

$$\tau_u \approx \frac{\beta c_0 r}{w a^2} + \tau_* \left\{ \sqrt{2 \ln(N_*/N_0)} - \frac{\ln \sqrt{2 \ln(N_*/N_0)} + 1}{\sqrt{2 \ln(N_*/N_0)}} \right\}. \quad (20)$$

Нижний предел текучести равен

$$\tau_l = \frac{\beta c_0 r}{w a^2} + \tau_* \begin{cases} 3(\alpha_*/2)^{2/3}, & \alpha_* < 2 / [2 \ln(N_*/N'_0)]^{3/4} \\ \alpha_* \sqrt{t_a + \alpha_*^2/4} - \alpha_*^2/2 + 1/(t_a + \alpha_*^2/4), & \alpha_* > 2 / [2 \ln(N_*/N'_0)]^{3/4}. \end{cases} \quad (21)$$

Как можно видеть из (19), при сильно состаренных исходных дислокациях ($\beta c_s \rightarrow \infty$) $\ln(1/N'_0) \approx \ln(1/N_0) + \beta^2(c_s - c_2)^2/2$ и, согласно (5), $\tau_u \rightarrow \tau_* \beta c_s$. В этом случае высота максимума на деформационной кривой в

первую очередь определяется стартовыми напряжениями τ_s . Отметим также, что наличие примесных вкладов приводит к ослаблению зависимости деформирующего напряжения от скорости деформации. В противоположном пределе, когда $c_s \rightarrow 0$, $c_0 \rightarrow 0$, имеем $N'_0 \rightarrow N_0$ и τ_u переходит в свое значение для чистого кристалла.

На рис. 2, а показана расчетная зависимость верхнего и нижнего пределов текучести от исходной плотности дислокаций N_0 для чистых и примесных кристаллов. Как можно видеть, взаимодействие с примесями приводит к повышению пределов текучести. Кроме того, высота зуба текучести ($\tau_u - \tau_l$) уменьшается с увеличением исходной плотности дислокаций значительно слабее, что приводит к расширению области существования зуба текучести. Это обстоятельство качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 2, б.

4. Заключение

Взаимодействие движущихся дислокаций с примесными атомами приводит к увлечению примесных атомов и, как следствие, к изменению динамических свойств дислокаций. Чтобы описать количественно этот эффект динамического старения дислокаций, в настоящей работе произведено обобщение модели Александра–Хаазена, успешно объясняющей многие свойства упруго-пластического перехода в чистых полупроводниках. Это обобщение включает, в частности, представление о нелокальном во времени внутреннем напряжении, разном для дислокаций с различной предысторией.

Полученные в настоящей работе формулы дают зависимости характеристик зуба текучести от температуры, скорости деформации, концентрации примесей, исходной плотности дислокаций и других параметров. Проведенное исследование обобщенной модели показало, что эффект старения может стать причиной не только повышения деформирующего напряжения примесных полупроводников по сравнению с чистыми, но и качественно изменения ряда зависимостей, свойственных чистым полупроводникам. Так, например, высота зуба текучести уменьшается с ростом исходной плотности дислокаций значительно медленнее, что действительно наблюдается в экспериментах на легированном кремнии [1,12]. Это приводит к расширению области существования зуба текучести. Кроме того, ослабляется скоростная зависимость деформирующего напряжения, что также согласуется с экспериментальными данными [1,13].

Таким образом, можно сделать вывод, что предложенная модель позволяет удовлетворительно объяснить ряд отличий деформационного поведения чистых и примесных полупроводниковых материалов. Отметим в заключение, что в настоящей работе рассмотрен начальный этап динамического старения дислокаций и не принимается во внимание ряд эффектов, возможных на более поздней стадии. Так, например, насыщение ядра дислокации примесями может приводить к стабилизации при-

месного содержания. С другой стороны, возможны также отрывы дислокации от своих атмосфер, приводящие к повторяемости описанного процесса и нестабильности пластической деформации (эффект Портевена–Ле Шателье, см. обзор в [6,14]).

Список литературы

- [1] H. Alexander. In: *Dislocations in solids*, ed. by F.R.N. Nabarro (Amsterdam–Oxford–N. Y.–Tokyo, North-Holland, 1986) v. 7, ch. 35, p. 113.
- [2] М.Г. Мильвидский, В.В. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников* (М., Металлургия, 1984).
- [3] В.И. Никитенко. В кн.: *Динамика дислокаций* (Киев, Наук. думка, 1975) с. 7.
- [4] В.А. Макара. Препринт АН УССР ИПМ-86-2 (Киев, ИЭС им. Е.О. Патона, 1986).
- [5] K. Sumino, M. Imai. *Phil. Mag.*, **A47**, 753 (1983).
- [6] Y. Estrin, L.P. Kubin. In: *Continuum Models for Materials with Micro-Structure*, ed. by H.-B. Mulhaus (N. Y., Wiley & Sons, Ltd., 1995) p. 395.
- [7] Ю.Л. Иунин, В.И. Никитенко, В.И. Орлов, Б.Я. Фарбер. *ЖЭТФ*, **100**, 1951 (1991).
- [8] A. George, J. Rabier. *Rev. Phys. Appl.*, **22**, 941 (1987).
- [9] J. Rabier, A. George. *Rev. Phys. Appl.*, **22**, 1327 (1987).
- [10] H. Alexander, P. Haasen. *Sol. St. Phys.*, **22**, 27 (1968).
- [11] W.G. Johnston, J.J. Gilman. *J. Appl. Phys.*, **30**, 129 (1959).
- [12] K. Sumino, I. Yonenaga, H. Harada. *Japan. J. Appl. Phys.*, **51** (1), 217 (1980).
- [13] H. Siethoff, P. Haasen. *Lattice Defects in Semiconductors*, ed. by R. Hasiguti (Tokyo Univ. Press, Tokyo, 1968) p. 491.
- [14] M. Zaiser, P. Hahner. *Phys. St. Sol. (b)*, **199**, 267 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

The effect of dynamic ageing of dislocations on deformation behavior of semiconductors with impurities

B.V. Petukhov

Shubnikov Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
117333 Moscow, Russia

Abstract The Alexander-Haasen theory describing the deformation behavior of low-dislocation semiconductor crystals is generalized taking into account the dynamic ageing of dislocation due to the impurity drag. The theory developed explains a number of qualitative distinctions of the elastic-plastic transition in silicon crystals grown by the Czochralski method and in purer crystals. Particularly, this concerns a yield drop dependence on the initial dislocation density, and a weakening of the strain rate sensitivity of the yield stress.