

# Влияние меди на рекомбинационную активность протяженных дефектов в кремнии

© О.В. Феклисова\*<sup>¶</sup>, Е.Б. Якимов\*<sup>+</sup>

\* Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>+</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

(Получена 20 октября 2014 г. Принята к печати 5 ноября 2014 г.)

Методом наведенного электронным пучком тока исследовано влияние атомов меди, введенных посредством высокотемпературной диффузии, на рекомбинационные свойства дислокаций и следов за дислокациями в монокристаллическом кремнии *p*-типа. Показано, что после введения меди рекомбинационная активность следов за дислокациями существенно увеличивается в отличие от дислокаций. Обнаружено появление светлого контраста вблизи следов за дислокациями после диффузии меди и закалки образцов, интенсивность которого зависит от плотности дефектов в этих следах.

## 1. Введение

Одной из актуальных проблем в современной кремниевой технологии солнечных элементов является существование так называемых „gettering-resistant sites“ — мест в кристалле, где образуются преципитаты нежелательных примесей, которые трудно растворить и затем удалить путем геттерирования в целях повышения эффективности солнечных элементов. Такими местами в кремнии являются структурные дефекты — дислокации, границы зерен, микродефекты. Поскольку преципитаты существенно повышают скорость рекомбинации вблизи протяженных дефектов и тем самым приводят к ухудшению параметров солнечных элементов, понимание процессов преципитации металлических примесей на этих дефектах, растворимости преципитатов, а также их влияния на рекомбинационные свойства кристалла важно не только с научной, но и с практической точки зрения.

Хорошо известно, что дислокации являются геттерами для металлов, что приводит к повышению их рекомбинационной активности, хотя активность собственно дислокаций, введенных при пластической деформации в „чистых“ условиях, довольно низкая [1,2]. Перемещение дислокаций во многих случаях сопровождается появлением квазидвумерных дефектов (следов за дислокациями) — протяженных дефектов, образующихся в плоскости скольжения за дислокациями [3–6]. Эти дефекты могут быть даже более эффективными геттерами, чем сами дислокации. Так, было показано, что следы за дислокациями весьма эффективно взаимодействуют с переходными металлами, способствуя как увеличению концентрации (Au) по сравнению с бездефектным кристаллом, так и преципитации (Fe), при этом существенным образом изменяется рекомбинационная активность самих следов [7–10]. В связи с этим и возникает необходимость более тщательных исследований взаимодействия этих дефектов с атомами металлов и

влияния такого взаимодействия на электрические свойства протяженных дефектов.

В настоящей работе методом наведенного электронным пучком тока (Electron Beam Induced Current — EBIC) исследовалось влияние меди, быстро диффундирующей примеси, часто встречающейся в кремниевой технологии, на рекомбинационную активность протяженных дефектов в пластически деформированном монокристаллическом кремнии.

## 2. Методика

В работе были использованы образцы, вырезанные из промышленной пластины монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского и легированного бором с концентрацией  $\sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Сначала образцы подвергались химической полировке, чтобы удалить неконтролируемые источники для зарождения дислокаций. Затем на верхнюю поверхность {100} алмазным индентором наносилась царапина, которая служила источником для зарождения дислокаций. Деформация четырехточечным изгибом проводилась в два этапа при температурах 610 и 700°C — с промежуточным удалением с помощью химической полировки источника дислокаций и последующим увеличением размеров введенных при первом деформировании дислокационных полупетель. В процессе деформации использовались керамические опоры во избежание неконтролируемого загрязнения от металлических опор (относительно „чистые“ условия деформации). После деформации образцы подвергались тонкому химическому травлению в растворе Шиммеля для визуализации дислокаций в виде ямок травления, при этом следы за дислокациями вытравливались в виде линий, параллельных направлению  $\langle 110 \rangle$ . Медь вводилась при отжиге образцов при температурах 750 или 790°C в течение 30 мин в кварцевой ампуле, предварительно „загрязненной“ Cu. Охлаждение образцов осуществлялось либо медленно в печи, либо закалкой в жидкий азот. Коэффициент диффузии Cu

<sup>¶</sup> E-mail: feklisov@iptm.ru

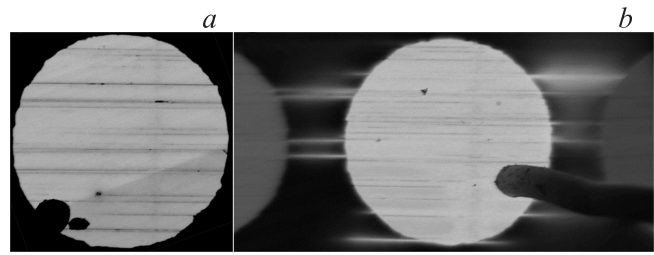
самый высокий среди переходных металлов, и равновесная концентрация межузельной Cu может достигать при температуре  $790^\circ\text{C}$  предела растворимости, который составляет  $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [11]. Известно, что после закалки медь не успевает полностью преципитировать или образовать комплексы с другими дефектами и частично присутствует в кремнии в виде межузельных атомов, которые подвижны даже при комнатной температуре и легко вступают в реакцию с бором, образуя электрически нейтральные комплексы. Поэтому образцы после закалки, а также после напыления Al хранились при температуре жидкого азота, чтобы предотвратить полную преципитацию меди. Измерения вольт-фарадных характеристик таких образцов, охлажденных до температуры  $77\text{K}$  с приложенным обратным смещением, позволяли определить в них концентрацию межузельной меди [12].

Сравнительные исследования рекомбинационной активности дислокаций и следов за дислокациями проводились на диодах, сформированных на одних и тех же участках кристалла, как до, так и после введения меди и закалки или медленного охлаждения, а также после промежуточных отжигов при температурах от  $150$  до  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Это позволило сравнивать свойства одних и тех же дефектов. Для исследования методом EBIC на образцах формировались барьеры Шоттки путем напыления тонких слоев Al через маску с диаметром отверстий 2 мм, омические контакты создавались путем втирания Al–Ga пасты в обратную сторону образцов. После первого измерения барьеры Шоттки и омические контакты удалялись химически, после чего проводилась диффузия меди, химическая полировка для удаления приповерхностного слоя толщиной несколько десятков микрон, и повторно создавались барьеры Шоттки для измерений наведенного тока.

Исследования методом EBIC проводились в растворах электронном микроскопе JSM-840A (Jeol) при комнатной температуре, энергии пучка  $25\text{--}35\text{кэВ}$  и токе  $\sim 10^{-10}\text{ А}$ . В качестве усилителя тока применялся усилитель Keithley 428. В этом методе протяженные дефекты, локально повышающие скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда, уменьшают собираемый ток, а следовательно, приводят к появлению темного контраста в режиме EBIC. Количественно величина этого контраста рассчитывалась по известной формуле [13,14].

### 3. Результаты и обсуждение

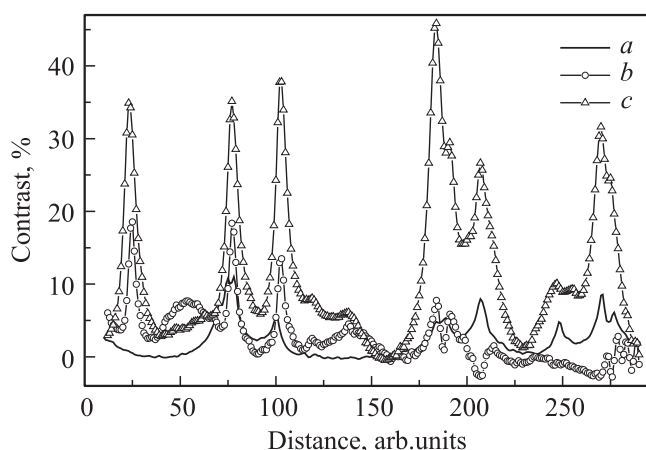
Как показали наблюдения в оптическом микроскопе деформированных образцов после химического травления, при использованном методе деформации плотность дислокаций не превышала  $3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ , а также выявлялись следы за дислокациями, пересекающие поверхность по направлениям  $\langle 110 \rangle$ .



**Рис. 1.** Изображение образца монокристаллического кремния после деформации (а), после диффузии меди и закалки (b) в режиме EBIC,  $E_b = 35\text{кэВ}$ . Диаметр диода 2 мм.

Исследования деформированных образцов методом EBIC показали, что заметную рекомбинационную активность проявляют лишь следы за дислокациями, при этом контраст большинства следов сравнительно низкий (рис. 1, а), тогда как контраст от собственно дислокаций остается ниже предела обнаружения метода ( $\leq 0.5\%$ ). Численные измерения величины контраста показали, что после деформации в „чистых“ условиях контраст следов за дислокациями варьируется от 0.5 до 8%, иногда на отдельных следах достигая значения  $\sim 15\%$ , что хорошо согласуется с ранее полученными данными [6,10,15]. Разница в величине контраста от разных следов может быть обусловлена количеством дислокаций, прошедших вдоль соответствующей плоскости скольжения, и образованием разного количества дефектов в этих следах, а также близко расположенными друг к другу несколькими следами за дислокациями [5].

После диффузии меди и закалки было обнаружено, что изменение контраста следов за дислокациями довольно сложное. Так, на некоторых следах, как правило, сформированных при скольжении большого числа дислокаций по близко расположенным плоскостям скольжения и демонстрирующих большой контраст до диффузии меди, появлялся светлый контраст вблизи следов за дислокациями, который выявлялся как под металлом, так и вне диода Шоттки (рис. 1, b). Если следы с таким светлым контрастом достигали соседних диодов, то эти диоды также начинали давать сигнал в режиме EBIC. Такое поведение свидетельствует о том, что следы за дислокациями со светлым контрастом соединяют соседние диоды с измеряемым диодом, т.е. формируют канал проводимости для неосновных носителей заряда. При этом неосновные носители заряда могут собираться на расстояниях от барьера Шоттки, существенно превышающих их диффузионную длину, что и является причиной появления светлого контраста в режиме EBIC. У тех же следов, чья рекомбинационная активность до диффузии меди была невысока, наблюдалось повышение темного (рекомбинационного) контраста. Отжиг контрольного деформированного образца в „чистых“ условиях (в отсутствие меди) и последующая закалка показали, что контраст от протяженных дефектов остался практически таким же, как и сразу после деформации, что согласует-



**Рис. 2.** Профиль распределения контраста протяженных дефектов по одному и тому же участку образца после деформации (a), диффузии меди и закалки (b) и последующего отжига при температуре 350°C (c).

ся с ранее полученными данными [6] и подтверждает, что наблюдаемые эффекты обусловлены влиянием меди.

Количественно сравнить величину контраста до и после введения меди на данном образце удалось лишь в областях, где светлый контраст отсутствовал, поскольку в остальных случаях сигнал представлял собой суперпозицию двух противоположных по знаку значений контраста (темного и светлого), разделить который не представлялось возможным. В этих областях после диффузии меди и закалки контраст от подавляющего большинства следов за дислокациями возрастает в несколько раз, достигая значений  $\sim 15\text{--}30\%$ . Что касается дислокаций, то если величина их контраста и изменилась, то незначительно. Кроме того, в областях, не содержащих дислокаций и следов за дислокациями, наблюдалось образование рекомбинационно активных скоплений, предположительно преципитатов меди, контраст которых составлял несколько процентов.

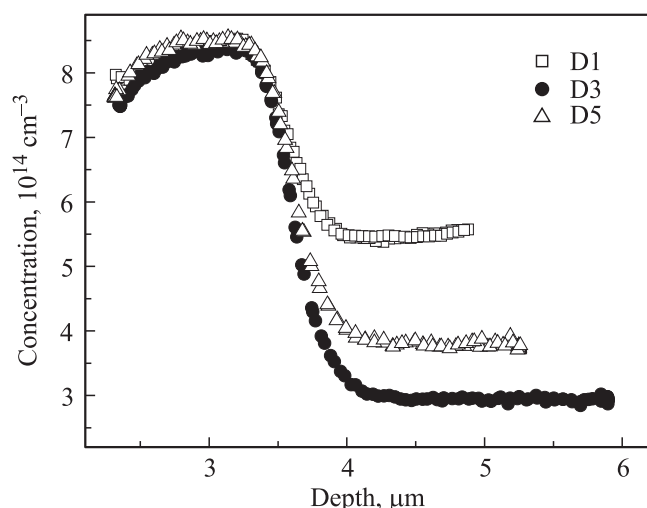
После отжига исследуемого образца в „чистых“ условиях при температуре 150°C было обнаружено, что светлый контраст начинает уменьшаться как внутри, так и вне диода. И уже после отжига при температуре 350°C светлый контраст значительно уменьшился или совсем пропал на большинстве дефектов. Существенное уменьшение светлого контраста позволило определить величину темного контраста на протяженных дефектах и сравнить ее с профилями контраста после деформации и после диффузии меди. Примеры таких профилей, полученных на одних и тех же следах за дислокациями, представлены на рис. 2. Дальнейшие отжиги при более высоких температурах (до 600°C) практически не повлияли на контраст от протяженных дефектов, т.е. оставшиеся преципитаты меди были устойчивы к отжигу при данных температурах.

Следует отметить, что возникновение аномального светлого контраста, связанного с протяженными дефек-

тами, образующимися вблизи плоскостей скольжения дислокаций, было обнаружено ранее в деформированных образцах кремния *n*-типа [5,16]. В нашем эксперименте непосредственно после деформации в относительно „чистых“ условиях такого эффекта не наблюдалось, а появление светлого контраста было обнаружено лишь после отжига в ампуле, „загрязненной“ медью, и последующей закалки. Если же образец после насыщения медью охлаждался медленно, то на следах за дислокациями наблюдался рост контраста, однако появления светлого контраста обнаружено не было. Кроме отмеченного выше формирования каналов для неосновных носителей заряда, светлый контраст может быть связан и с тем, что дефекты в следах за дислокациями геттерируют атомы меди, тем самым очищая кристалл в своей окрестности. Детектирование наведенного тока при облучении соседних диодов, расположенных на расстоянии 0.5 мм от диода, на котором установлен контакт, указывает на то, что каналы действительно образуются, но это не исключает и второй механизм формирования светлого контраста.

Различие между закалкой и медленным охлаждением можно объяснить тем, что при закалке атомы меди образуют преципитаты только на наиболее эффективных центрах зарождения, в то время как при медленном охлаждении начинают работать и менее эффективные объемные центры зарождения [17–19]. Поэтому при закалке объем кристалла вблизи следов за дислокациями очищается более эффективно и концентрация меди в следах выше. Концентрацией меди в следах, по-видимому, объясняется и появление темного или светлого контраста. Естественно предположить, что преципитаты меди вносят уровни в запрещенную зону, которые приводят к повышению скорости рекомбинации и соответственно к темному контрасту в режиме ЕВІС. Однако при достаточно высокой концентрации преципитатов захват на них основных носителей заряда приводит к изгибу энергетических зон и образованию барьера для основных носителей заряда и соответственно канавок для неосновных. Такие потенциальные канавки увеличивают эффективную длину пробега неосновных носителей заряда вдоль декорированных медью следов за дислокациями. Уменьшение концентрации или перестройка медьсодержащих дефектов при отжиге приводит к уменьшению барьера и соответственно к подавлению светлого контраста.

Таким образом, качественное различие контраста следов за дислокациями в загрязненных медью образцах можно объяснить просто разной плотностью дефектов в следах и соответственно разной степенью геттерирования меди на них. Косвенное подтверждение этому удалось получить из измерений вольт-фарадных характеристик. На рис. 3 представлены профили концентрации свободных носителей, измеренные после диффузии меди и закалки на трех диодах деформированного образца, включая диод, где светлый контраст отсутствовал. Из



**Рис. 3.** Профили концентрации свободных носителей, измеренные после диффузии меди и закалки на диодах D1, D3 и D5 деформированного образца.

ступеньки на этих профилях была определена концентрация „свободной“ межузельной меди, используя процедуру, описанную в [12]. Было установлено, что наименьшее количество  $\text{Cu}_i^+$  ( $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) содержится в диоде с максимальным светлым контрастом (D1), а наибольшее количество  $\text{Cu}_i^+$  ( $5.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) было зафиксировано в диоде (D3), где светлый контраст отсутствовал. На контрольном бездефектном образце, который насыщался медью в одном цикле с исследуемым деформированным образцом, концентрация  $\text{Cu}_i^+$  достигала значения  $9.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , т.е. в диодах со светлым контрастом большая часть меди преципитировала на протяженных дефектах, а в диоде, в котором светлый контраст не наблюдался, значительная часть меди по какой-то причине сохранилась в межузельном состоянии.

Таким образом, полученные результаты показывают, что изменения рекомбинационной активности протяженных дефектов, формирующихся в плоскостях скольжения, связаны с геттерированием меди этими дефектами, которые сохраняют свои геттерирующие способности вплоть до температуры  $\sim 800^\circ\text{C}$ . Как следует из результатов отжига, атомы меди в следах находятся по меньшей мере в двух электрически активных состояниях. Одно из них начинает отжигаться уже при достаточно низких температурах, в то время как другое стабильно по крайней мере до  $600^\circ\text{C}$ . Это согласуется с теоретически предсказанной термостабильностью преципитатов силицида меди определенного размера в кремнии [20,21]. Следы, демонстрирующие более высокую рекомбинационную активность и, по-видимому, содержащие более высокую плотность дефектов, являются и более эффективными геттерами, что может приводить даже к качественному изменению контраста в режиме EBIC после диффузии меди и закалки.

## 4. Заключение

В работе методом EBIC исследовано влияние меди, дополнительно введенной в деформированный в „чистых“ условиях монокристаллический кремний, на рекомбинационные свойства протяженных дефектов — дислокаций и следов за дислокациями. Показано, что влияние меди на эти протяженные дефекты неодинаково, более эффективно медь собирается на протяженные дефекты в следах за дислокациями и приводит к увеличению их контраста в несколько раз. Обнаруженное после закалки локальное появление светлого контраста вблизи некоторых следов, вероятнее всего, связано с более высокой плотностью дефектов в этих следах.

Работа частично финансировалась РФФИ (грант 13-02-00021).

## Список литературы

- [1] O.V. Kononchuk, V.V. Nikitenko, V.I. Orlov, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi A, **143**, K5 (1994).
- [2] M. Kittler, C. Ulhaq-Bouillet, V. Higgs. Mater. Sci. Engineer., **B24**, 52 (1994).
- [3] I.E. Bondarenko, V.G. Eremenko, B.Ya. Farber, V.I. Nikitenko, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi A, **68**, 53 (1981).
- [4] O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N. Yarykin. Physica B, **340–342**, 1005 (2003).
- [5] V.G. Eremenko, E.B. Yakimov. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **27**, 349 (2004).
- [6] O.V. Feklisova, B. Pichaud, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi A, **202**, 896 (2005).
- [7] O.V. Feklisova, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi C, **6** (8), 1823 (2009).
- [8] O.B. Феклисова, Е.Б. Якимов. Поверхность, **8**, 45 (2009).
- [9] O.B. Феклисова, Е.Б. Якимов. ФТТ, **53** (6), 1175 (2011).
- [10] O.B. Феклисова, X. Ю, Д. Янг, Е.Б. Якимов. Поверхность, № 11, 31 (2012).
- [11] K. Graff. Metal impurities in silicon-device fabrication (Berlin, Springer, 1995).
- [12] A. Mesli, T. Heiser. Phys. Rev. B, **45** (20), 11 632 (1992).
- [13] Е.Б. Якимов. Поверхность, № 3, 15 (2003).
- [14] E.B. Yakimov. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 13 069 (2002).
- [15] O.V. Feklisova, X. Yu, D. Yang, E.B. Yakimov. Phys. Status Solidi C, **9** (10–11), 1942 (2012).
- [16] H. Alexander, S. Dietrich, M. Huhne, M. Kolbe, G. Webe. Phys. Status Solidi A, **117** (2), 417 (1990).
- [17] E. Nes, J. Washburn. J. Appl. Phys., **44**, 3682 (1973).
- [18] M. Seibt, K. Graff. J. Appl. Phys., **63**, 4444 (1988).
- [19] M. Seibt, M. Griess, A.A. Istratov, H. Hedemann, A. Sattler, W. Schröter. Phys. Status Solidi A, **166**, 171 (1998).
- [20] H.B. Aaron, G. R. Kotler. Metal. Trans., **2**, 393 (1971).
- [21] S.A. McHugo. Appl. Phys. Lett., **71**, 1984 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

## **Influence of copper on the recombination activity of extended defects in silicon**

*O.V. Feklisova\**, *E.B. Yakimov\*+*

\* Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

+ National University of Science and Technology „MISIS“, 119049 Moscow, Russia

**Abstract** The influence of copper atoms introduced by high temperature diffusion on the recombination properties of dislocations and dislocation trails in *p*-type monocrystalline silicon was studied by the Electron Beam Induced Current method. It is shown, that after copper introduction the recombination activity of dislocation trails increases unlike dislocations. It was detected an appearance of bright contrast near dislocation trails after copper diffusion and quenching of samples, the intensity of which depends on the density of defects in these trails.