

Б.В. ПАВЛИК,¹ М.О. КУШЛИК,¹ Р.І. ДІДИК,¹ Й.А. ШИКОРЯК,¹
Д.П. СЛОБОДЗЯН,¹ Б.Я. КУЛИК²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка, кафедра електроніки
(Вул. Тарнавського, 107, Львів 79017; e-mail: pavlyk@electronics.wups.lviv.ua)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка,

Науково-технічний та навчальний центр низькотемпературних досліджень
(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005)

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ КРИСТАЛІВ Si p-ТИПУ, З НАПИЛЕНИМИ ПЛІВКАМИ Al, ПІДДАНИХ ПРУЖНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

УДК 621.315.592

Показано, що осаджена плівка Al на поверхню (111) кристала Si(p) формує деформаційне поле в приповерхневому шарі. За одновісної пружної деформації кристала спостерігається гетерування дефектів з об'єму зразка у приповерхневому шарі під напильною плівкою. Отримана залежність зміни величини опору цих зразків від величини пружної деформації підтверджує гетерування електрично активних дефектів у приповерхневому деформованому шарі. Проведено теоретичні розрахунки максимальної глибини захоплення цих дефектів на основі енергії взаємодії деформованого шару та дислокацій.

Ключові слова: одновісна пружна деформація, кристалічна ґратка, гетероструктура, епітаксiale напильування, гетерування, хмарина Котрелла.

1. Вступ

Концепція деформації кремнію спирається, в основному, на зміну рівноваги кристалічної ґратки кремнію та дії зовнішніх напружень. Внаслідок модифікування кристалічної ґратки змінюється характеристика електронно-зонної структури кремнію. Зміна рухливості носіїв заряду, їх перерізу захоплення, концентрації дефектів та ін. веде до зміни загальної електропровідності, та сильно залежить від сили, напрямку і типу деформації кристала.

Механічні напруження в кремнієвій підкладці також можуть бути викликані нарощуванням на ній металічної або діелектричної плівки. Механічні напруження в площині стику плівки і

підкладки виникають через невідповідність параметрів їх ґраток [1], наприклад, невідповідність параметрів кристалічних ґраток кремнію і алюмінію є близько 25%. Під впливом двоосової деформації носії заряду мають, як правило, на 50%–70% більшу рухливість, що приводить до зменшення опору в напруженому шарі кристала [2].

При формуванні плівки на поверхні напівпровідника виникають області механічних напружень, в яких можуть локалізуватися різноманітні дефекти. Також ця область напружень може викликати гетерування дислокацій, наприклад, при такій пластичній деформації [3].

Метою даної роботи є дослідження впливу деформаційних полів, утворених у результаті напильування плівки металу, на електрофізичні характеристики одновісної пружно деформованих кристалів кремнію p-типу.

© Б.В. ПАВЛИК, М.О. КУШЛИК, Р.І. ДІДИК,
Й.А. ШИКОРЯК, Д.П. СЛОБОДЗЯН,
Б.Я. КУЛИК, 2013

2. Методика експерименту

Досліджували зразки, вирізані з монокристалічної пластини кремнію *p*-типу марки КДБ-10. Після стандартної процедури різки, шліфування та хімічного полірування, на обидві грані з орієнтацією (111), у вакуумній камері ВУП-5М, при тиску 10^{-2} Па та температурі ~ 350 °С, наносились Al-контакти у вигляді плівок (товщиною ~ 90 нм), у такий спосіб, що краї поверхні перебували під плівкою, а центральна частина була вільною [4]. До Al-плівок приварювались золоті дротини, методом термокомпресійного зварювання, до яких припадають виводи вимірювальної установки.

Вимірювання електропровідності проводилось у вакуумній деформаційній установці при кімнатній температурі та тиску залишкових газів 10^{-2} Па. Зовнішня деформація проводилась циклами, в області пружної деформації, вздовж кристаллографічного напрямку [112] (паралельно боковим граням (111) та (110) прямокутного зразка), силою тиску до 40 МПа та швидкостями деформації 8 і 32 мкм/хв. Цикл одновісної деформації включає в себе стадії стиску, зняття деформації та витримання зразків між цими стадіями при кімнатній температурі, на час від кількох хвилин до години.

Після закінчення вимірювання механостимульованої зміни електропровідності проводилось з травлювання алюмінієвої плівки, селективне травлення та структурні дослідження поверхні (111) зразків, за допомогою оптичного, електронного та атомно-силового мікроскопів. Потім здійснювалось пошарове травлювання досліджуваної поверхні кристала, з низькою швидкістю травлення. Після травлення кожного шару поверхня досліджувалась під оптичним мікроскопом.

3. Теоретичні розрахунки

Кристалічна ґратка кремнію являє собою структуру алмаза з кубічною симетрією, параметром ґратки – $a_0 = 0,5431$ нм та найкоротшою міжатомною відстанню 0,24 нм. Для площини (111) характерне найбільш щільне розташування атомів, при цьому розрахункова відстань між атомами становить 0,375 нм. При контакті приповерхневого шару монокристалічного кремнію з матеріалом, в якого період ґратки відрізняється від періоду ґратки кремнію, у приконтактній області утворюються шари з проміжними значеннями параметрів ґраток. У ре-

зультаті, поява таких невідповідностей викликає в монокристалі механічні напруження та деформаційний потенціал. Симетрія кристалічних шарів знижується і необхідно вводити два параметри ґратки. Сталі ґратки в площині (111) позначимо a_{\parallel} , у перпендикулярному до площини (111) напрямку – a_{\perp} .

Алюміній має кубічну гранецентровану структуру, параметр кристалічної ґратки якої становить 0,408 нм, а найкоротша міжатомна відстань становить 0,289 нм. Здійснене нами комп'ютерне моделювання показало, що для ґратки алюмінію, як і для кремнію в площині (111), теж спостерігається найщільніше розташування атомів з мінімальною міжатомною відстанню і при осадженні алюмінію на поверхню (111) кремнію перший орієнтується також поверхнею (111), оскільки таке розміщення є найбільш енергетично вигідним, тобто деформація кристалічних ґраток мінімальна. Необхідно відзначити, що, згідно з [5] при вказаних температурах напilenня Al на Si, коефіцієнт дифузії близький до нуля, отже дифузія першого в другий практично відсутня.

Для кремнію, який є ковалентним кристалом, енергія зв'язку атомів у кристалічній ґратці дорівнює сумі енергій ізольованих атомів, енергій електростатичних взаємодій (електронів між собою, електронів і ядер та ядер між собою) та енергії обмінної взаємодії (виникає в результаті обміну електронів) [6, 7]. Отже, повну енергію можна представити виразом:

$$U(r)_{\text{Si}} = E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad (1)$$

де E_0 – енергія ізольованого атома, K – енергії електростатичних взаємодій, A – енергія обмінної взаємодії, S – інтеграл неортогональності, величина якого знаходиться в межах від 0 до 1, r – відстань між атомами. Відповідна енергія зв'язку для атомів алюмінію в кристалічній ґратці дорівнює:

$$U(r)_{\text{Al}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{r}, \quad (2)$$

де α – стала Маделунга, e – заряд електрона. Отже, величина зміщення атома кремнію в приповерхневому шарі пропорційна силі, з якою атоми алюмінію діють на нього, аналогічно й для атомів алюмінію в приконтактному шарі. Як стверджу-

ють автори [8], відстань між атомами Si і Al становить 0,254 нм, отже з формул (1) та (2) розрахуємо відповідні значення для зміщення атомів першого атомного шару: $\Delta r_{Si} = -0,01$ нм, $\Delta r_{Al} = 0,075$ нм.

Допускаємо, що zdeформований шар складається з трьох шарів з різними товщинами (рис. 1):

- алюмінію із zdeформованою ґраткою практично по всій товщині плівки;
- декількох атомних шарів кремнію з zdeформованою ґраткою;
- підкладки з недеформованою структурою.

Для спрощення розрахунків припускаємо, що деформації в кожному шарі однорідні по всій його товщині h_i , тобто далі будемо використовувати усереднені значення зміщення атомів з положення рівноваги. Відповідно до теорії пружності [9] величина механічного напруження в однорідній кристалічній плівці з початковою сталою ґратки a_i і товщиною h_i визначається за виразом

$$\tau_{\perp i} = \frac{h_{\perp i}(E_{\perp i}(a_{\parallel i} - a_{\perp 0}))}{(1 - \nu_{\perp i})a_{\perp 0}}, \quad (3)$$

де E_i і ν_i – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона відповідно для i -го шару. Відносна деформація, в кожному з шарів, визначається тензором, в якому $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0$, а інші величини дорівнюють

$$\varepsilon_{11,22} = \frac{E_2 h_2}{E_1 h_1} \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_1} \frac{a_{i+1} - a_i}{a_i a_{i+1} + a_i}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{2\nu_1}{1 - \nu_1} \frac{E_2 h_2}{E_1 h_1} \frac{1 - \nu_2}{1 - \nu_1} \frac{a_{i+1} - a_i}{a_i a_{i+1} + a_i}, \quad (5)$$

де h_1, h_2 – середні значення товщин, a_i, a_{i+1} – середні значення параметрів ґраток, E_1, E_2 – модулі Юнга та ν_1, ν_2 – коефіцієнти Пуассона для zdeформованого шару підкладки та напиленої плівки відповідно.

Загальна енергія гетероструктури:

$$W = \frac{1}{2} \int \sum \tau_i \varepsilon_i dV. \quad (6)$$

Ця енергія складається з трьох складових: енергії деформацій невідповідності, енергії взаємодії деформацій невідповідності і дислокацій невідповідності, а також енергії дислокацій невідповідності. Якщо задані такі початкові умови утворення епітаксiального шару, за яких дислокації невідповідності не утворюються (температура підкладки

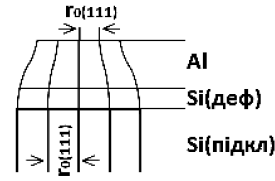


Рис. 1. Схема зміни параметрів кристалічної ґратки гетероструктури

~350 °С, відсутність зовнішніх напружень), то загальна енергія визначається за виразом

$$W = \frac{\tau S h_1 (2\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33})}{2x}, \quad (7)$$

де S – площа напиленої плівки, x – положення координати, направленої в глиб кристала.

Краєві дислокації, що знаходилися в об'ємі кристала до початку епітаксiального напилювання, мають енергію, яка обчислюється за формулою

$$W_d = \frac{N G b^2}{4\pi} \langle l \rangle \ln \frac{x}{r_0}, \quad (8)$$

де N – концентрація дислокаційних виходів на поверхню кристала кремнію, G – модуль зсуву, b – модуль вектора Бюргерса, $\langle l \rangle$ – середня довжина дислокацій, r_0 – радіус ядра дислокації. При прикладанні до кристала зовнішнього механічного навантаження енергія приповерхневого контактного шару змінюється на величину:

$$\Delta W = \pm \frac{F L}{S_1 E}, \quad (9)$$

де F – сила, прикладена до кристала, L – вихідна довжина кристала, S_1 – площа кристала, до якої прикладається сила. Знак “+”, якщо зовнішня деформація і механічне поле під плівкою одночасно стискають або розтискають кристалічну ґратку. Якщо зовнішнє навантаження має протилежну дію до приповерхневого деформаційного поля, тоді знак “-”.

Крайова дислокація, в свою чергу, може вигинатись та переміщуватись в напрямку перпендикулярному напрямку зовнішньої деформації. Також при цьому змінюється концентрація дислокаційних виходів на поверхню (N см⁻²), а отже й енергія дислокацій, в приповерхневій області, змінюється пропорційно до N .

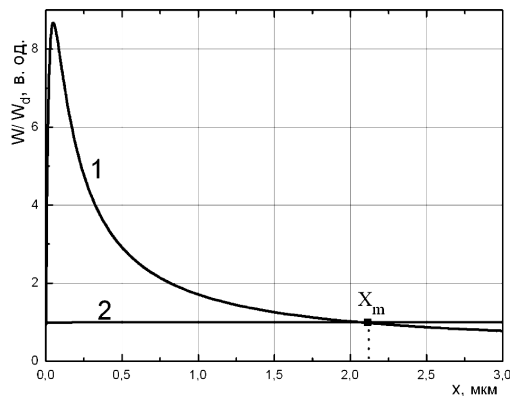


Рис. 2. Залежність сумарної енергії деформованих шарів Al та Si (1) та енергії дислокацій (2) від координати точки в кристалі

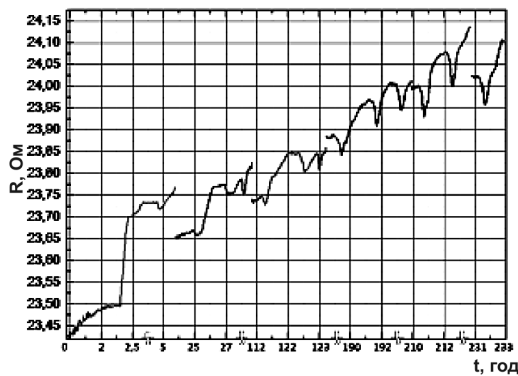


Рис. 3. Залежність зміни опору зразка № 1 від часу при циклах стиску–зняття навантаження, між циклами проводилась витримка при кімнатній температурі тривалістю: 1-й – 18,75 год; 2-й – 91,2 год; 3-й – 65,25 год; 4-й – 18,5 год; 5-й – 17,4 год

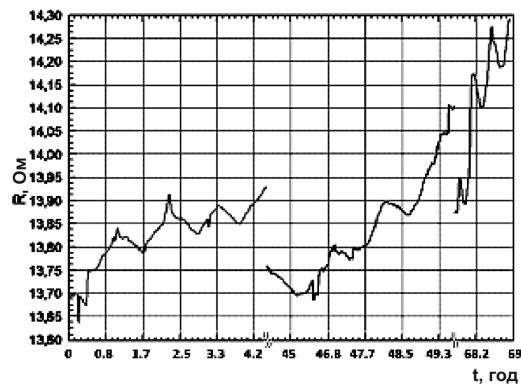


Рис. 4. Залежність зміни опору зразка № 2, від часу при циклах стиску–зняття навантаження, між циклами проводилась витримка при кімнатній температурі тривалістю: 1-й – 41 год; 2-й – 17,5 год

Графік залежності відношення енергій деформованого шару до енергії дислокації від координати, під час зовнішнього механічного навантаження, зображений на рис. 2.

З цього рисунка видно, що криві енергій деформованого шару і дислокацій перетинаються в точці X_m – максимальній глибині захоплення дефектів приповерхневим шаром з краєвих дислокацій, положення якої залежить від величини зовнішньої деформації та вихідних параметрів при осадженні металічної плівки. При збільшенні товщини деформованого шару, що відповідає зміні умов напилювання плівки (температури підкладки, швидкості напилювання, часу відпалу після напилювання, та ін.), відбувається зсув положення точки X_m в глїб кристала. Всі теоретичні залежності побудовані для бездефектних кристалів, при концентрації дислокацій до $10\text{--}10^2 \text{ см}^{-3}$ з епітаксialною плівкою Al.

4. Експериментальні результати

Досліджували попередньо пружно деформований зразок силою стиску 55 МПа (№ 1) та зразок, який попередньо не піддавався деформації (№ 2).

На рис. 3 та рис. 4 показано зміни залежності електроопору зразків № 1 та № 2 від часу пружної деформації та часу відпалу при кімнатній температурі. Результати експерименту під час одного циклу стиску–зняття деформації наведено суцільною лінією, розривом між лініями вказано витримування зразка після попереднього циклу деформації–зняття навантаження, час якого вказаний у підписі під рисунком. Наступний, після витримування, цикл відповідає наступному фрагменту графіка, що складається з суцільної лінії, на якій початкова ділянка росту опору, як правило, відповідає стадії стиску, а наступний спад стадії зняття деформації.

З цих залежностей видно, що:

- від циклу до циклу величина залишкового електроопору зразка зростає (після декількох циклів зростання опору зменшується);
- в зразку, підданому попередній деформації, процеси, які зумовлюють поступове збільшення електроопору зразка, є уповільненими;
- в зразку після зняття зовнішнього механічного навантаження, при витримуванні за кімнатної температури (тривалістю до години часу), спостерігається повільне зростання електроопору;

– витримка зразка при кімнатній температурі добу і довше приводить до часткового відновлення його провідності.

Під час структурного дослідження мікроскопічного стану поверхні після селективного травлення отримано фотографії з оптичного мікроскопа (рис. 5), на яких видно, що під напиленою плівкою після процесів стиску та зняття деформації утворюється підвищена концентрація дефектів. З аналізу фотографій (рис. 6) селективно протравленої поверхні, зроблених за допомогою АСМ, видно, що це групи структурних поверхневих дефектів, які відрізняються від дислокаційних ямок травлення глибиною та формою країв. Відповідно до статті [10], автори вважають дані дефекти скупченням точкових дефектів.

На відміну від цих кристалів, на поверхнях зразків, на які напилювалась Al-плівка (рис. 7), але вони не піддавались жодній зовнішній дії, такого підвищення концентрації не спостерігається, що дозволяє стверджувати саме про те, що ці дефекти гетерувались, в приповерхневому шарі кристала, з об'єму кристала в результаті зовнішньої деформації та наявності Al-плівки.

Оскільки дислокації утворюють навколо себе поле механічних напружень, вони є ефективними стоками для різного роду дефектів, чи домішок у кристалі. При прикладанні до зразка зовнішнього механічного поля, дислокації можуть переміщатись по ґратці (наприклад, петлеподібні дислокації із закріпленими кінцями здатні вигинатись) і відбувається додаткове захоплення дефектів з об'єму кристала. При одновісній деформації кристала дислокації наближаються до приповерхневого шару з механічними напруженнями, викликаними не однаковими параметрами ґратки кремнію та алюмінієвої плівки, при цьому дефекти, локалізовані навколо ядра дислокацій, захоплюються в порушеному приповерхневому шарі. Це пояснює зміну провідності зразка під час деформації. При розтисканні дислокація випрямляється і повертається у вихідне положення, а деякі захоплені дефекти залишаються в полі деформаційного потенціалу, зумовленого неузгодженістю параметрів ґратки, що приводить до зміни опору зразка між циклами деформації.

Переміщення по ґратці дефектів може викликати появу пасток, які можуть захоплювати носії заряду. Заповнення таких пасток супроводжується

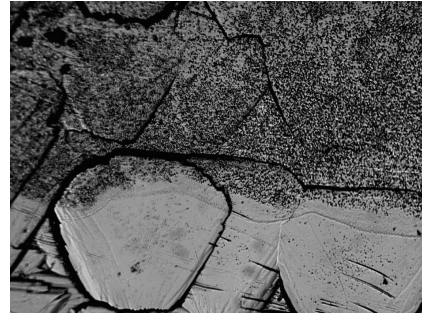


Рис. 5. Мікрофотографія поверхні (111) кремнію, яка була покрита Al-плівкою, зроблена за допомогою оптичного мікроскопа при $\times 70$ збільшенні

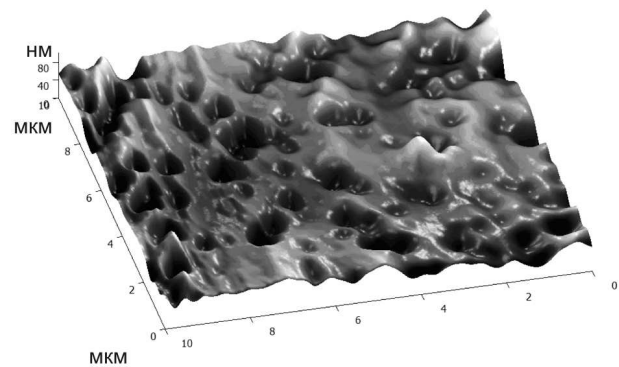


Рис. 6. Мікрофотографія поверхні (111) кремнію, яка була покрита Al-плівкою, зроблена за допомогою АСМ

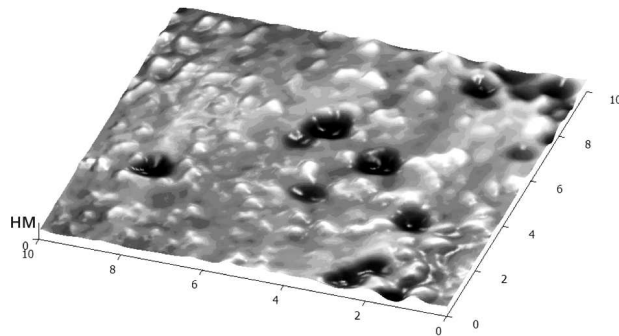


Рис. 7. Мікрофотографія поверхні (111) кремнію, зроблена на АСМ, яка не була покрита Al-плівкою

зменшенням концентрації носіїв струму і, відповідно, зростанням опору зразка після припинення деформації. Такими дефектами можуть бути дислокації, які віддали захоплені на себе дефекти приповерхневому шару або вакансії, винесені дислокаціями на поверхню та ін.

Пояснення даної зміни електропровідності не обмежується лише одним механізмом. Також можлива наявність блокування донорних центрів, що виникли або перемістились під час деформації. Ще один механізм – це зміна величини розсіювання носіїв заряду на дефектах, винесених та захоплених приповерхневим шаром.

Після проведення досліджень пошарового травлювання поверхні, отримано шар, на якому концентрація ямок травлення дорівнює вихідному значенню (до нанесення Al-плівки). Звідси, експериментально знайдено максимальну глибину можливого захоплення дефектів приповерхневим деформованим шаром, яка становить 1,5 мкм. Ці значення, в межах похибки, збігаються з теоретично розрахованими.

5. Висновки

Напилення плівки металу на підкладку кремнію і його подальша пружна деформація приводять до захоплення дефектів з об'єму кристала у приповерхнево деформованому шарі.

З проведених розрахунків встановлено, що приповерхневий шар кремнію деформований внаслідок невідповідності параметрів ґраток кристала та плівки. Через це утворюється приповерхневий деформаційний потенціал, який сприяє захопленню дефектів (хмарина Котрелла) з дислокацій, що підходять до поверхні при зовнішній пружній деформації.

З аналізу проведених досліджень мікроскопічної структури поверхні нами встановлено, що ці дефекти – скупчення точкових дефектів.

Описані можливі механізми впливу пружної деформації на електропровідність кристала, через збільшення в його приповерхневій області концентрації дефектів.

Проведено теоретичні розрахунки розподілу енергії приповерхневого, деформованого шару в сукупності з енергією дислокацій. З аналізу цих розрахунків отримано параметр глибини максимально можливого захоплення дефектів, який добре корелює з експериментально отриманими результатами.

1. R. Chau, S. Datta, M. Doczy and other, IEEE Electron Device Lett. **25**, 408 (2004).
2. О.М. Канунникова, В.И. Кожевников, О.Ю. Гончаров, Химическая физика и мезоскопия **10**, 63 (2008).

3. П.Н. Крылов, Вестник Удмуртского университета **4**, 125 (2006).
4. Б.В. Павлик, Р.І. Дідик, Д.П. Слободзян та ін., Фізика і хімія твердого тіла **10**, 783 (2009).
5. В.Н. Вигдорович *Направленная кристаллизация и физико-химический анализ* (Химия, 1976).
6. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Наука, Москва, 1978).
7. Г.И. Епифанов, *Физика твердого тела* (Высшая школа, Москва, 1980).
8. В.Г. Котляр, А.А. Саранин, А.В. Зотов и др., Вестник ДВО РАН **1**, 103 (2005).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, А.М. Косевич, *Теоретическая физика. Теория упругости* (Наука, Москва, 1987).
10. Б.В. Павлик, Р.І. Дідик, Й.А. Шикоряк та ін., Теоретична електротехніка **61**, 164 (2010).

Одержано 25.06.12

Б.В. Павлик, М.О. Кушлык, Р.І. Дідик,
Й.А. Шикоряк, Д.П. Слободзян, В.Я. Кулик

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КРИСТАЛЛОВ Si (*p*-ТИПА), С НАПЫЛЕННЫМИ ПЛЕНКАМИ Al, ПОДВЕРЖЕННЫХ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Резюме

Указано, что напыление пленки Al вызывает деформацию приповерхностного слоя кремния. Обнаружен эффект геттерирования дефектов с объема образца, деформированным приповерхностным слоем, в результате упругой одноосной деформации кристалла. Получена зависимость изменения величины сопротивления этих образцов от величины упругой деформации, подтверждающая процесс геттерирования дефектов в приповерхностном деформационном поле. Проведены теоретические расчеты максимальной глубины захвата этих дефектов на основе энергии взаимодействия деформированного слоя и дислокаций.

В.В. Павлык, М.О. Кушлык, Р.І. Дідик,
Й.А. Шикоряк, Д.П. Слободзян, В.Я. Кулик

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF NEAR-SURFACE LAYERS IN *p*-Si CRYSTALS WITH SPUTTERED AL FILMS AND SUBJECTED TO ELASTIC DEFORMATION

Summary

The deposition of Al film onto the (111) surface of *p*-Si crystal was shown to induce deformation in the near-surface layer of the latter. Provided that the crystal strain is elastic and uniaxial, the gettering of defects in the near-surface layer is observed, which is confirmed by the change in the dependence of specimen resistance on the elastic strain magnitude. The maximum depth of defect capture has been calculated on the basis of interaction energy between the deformed layer and dislocations.