

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:539.214

Посвящается памяти А.В. Шубникова

ДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ
С ПРИМЕСНОЙ ПОДСИСТЕМОЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

© 2012 г. Б. В. Петухов, П. А. Ключник

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 31.05.2011 г.

Увлечение примесей движущимися дислокациями приводит к накоплению примесей в дислокационных ядрах, что в итоге существенно модифицирует динамические свойства дислокаций. В рамках кинкового механизма самосогласованным образом находятся возможные режимы движения и определяются условия иммобилизации дислокаций. Рассчитывается зависимость важнейшего для “инженерии дефектов” в полупроводниках параметра — напряжения иммобилизации — от материальных параметров и условий эксперимента.

ВВЕДЕНИЕ

Механические и электрофизические свойства кристаллических материалов во многом определяются их дефектной структурой: примесями, кластерами, дислокациями и т.д. Успехи в выращивании совершенных кристаллов полупроводников открыли возможность путем модификации исходных образцов изучать независимо роль различных дефектов в определении свойств материалов. Это привело к началу развития так называемой инженерии дефектов, т.е. к созданию методов достижения желаемых свойств посредством целенаправленного управления дефектной структурой. В то же время взаимодействие дислокаций с примесями в полупроводниковых материалах приводит к ряду технологически важных эффектов, природа которых до сих пор не имеет удовлетворительного описания. В частности, изучается возможность создания интервала напряжений, в котором дислокации не движутся и не распространяются от поверхностных источников в глубь кристалла, что важно для выращивания бездислокационных полупроводниковых материалов и стабильной работы микроэлектронных устройств [1–3] и др.

Наличие в примесных кристаллах стартовых напряжений, называемых напряжениями открепления дислокаций, обнаружено давно [4], его изучение проводилось как в статических [1], так и динамических условиях [5]. В статических условиях стартовое напряжение возникает вследствие диффузии примесей к дислокациям и его величина зависит от времени выдержки. Анализ экспериментальных данных для кремния, выращенного методом Чохральского и содержащего примеси кислорода, позволил установить [1], что в температурном интервале 650–850°C стартовое напряжение имеет силовую природу и определя-

ется энергией связи одиночных примесей кислорода с дислокацией $E_b \approx 0.74$ эВ. При более низких температурах энергия связи равна 0.2 эВ, что свидетельствует о контролирующем влиянии специй иного типа. В связи с этим понятие “примесь” в настоящей работе понимается в несколько обобщенном смысле, включающем также специы другой природы, например димеры.

Для динамических условий обнаружено [5], что в области более низких напряжений скорость дислокаций заметно уменьшается по сравнению с чистыми кристаллами, хотя при относительно высоких напряжениях примесь кислорода в выращенном методом Чохральского кремнии не оказывает влияния на движение дислокаций. При дальнейшем снижении напряжения ниже определенного порога σ_{im} , носящего в этом случае название напряжения иммобилизации, движение дислокаций вообще останавливается. Вероятно, это обусловлено захватом примесей медленно движущимися дислокациями. В результате содержание примесей в дислокационном ядре c увеличивается по сравнению со средним по кристаллу значением c_0 , что приводит к так называемому динамическому старению дислокаций и их дополнительному торможению. Таким образом, предполагается, что напряжение иммобилизации определяется соотношением динамических характеристик примесей и дислокаций и имеет другую природу, чем стартовое напряжение. Однако модели, описывающие условия возникновения иммобилизации и характер зависимости ее напряжения от динамических и материальных параметров, до настоящего времени развиты недостаточно. Этой теме посвящены [6–11]. В настоящей работе используется подход и результаты [12], дополненные учетом обратного влияния захваченных примесей на подвижность дислокаций, т.е.

рассматривается самосогласованная задача о взаимном влиянии движущейся дислокации и обрабатываемой в ее ядре примесной подсистемы.

Часто обратное влияние примесной подсистемы описывают, вводя эффективное напряжение $\sigma_{eff} = \sigma - \sigma_{imp}$, где σ_{imp} – некоторое напряжение торможения, определяемое разностью энергий взаимодействия дислокации с примесями в смежных долинах кристаллического рельефа и пропорциональное средней избыточной концентрации примесей на дислокации $\sigma_{imp} = \beta(c - c_0)$ [7, 13]. Такой подход в духе “среднего поля” очень нагляден и удобен, но вряд ли справедлив в случае, когда энергия взаимодействия примеси с дислокацией E_b превышает тепловую энергию kT (k – постоянная Больцмана, T – температура) и каждая примесь создает заметный барьер, для преодоления которого кинком требуется термическая активация. Это должно приводить к сильной температурной зависимости примесного вклада в тормозящее напряжение и повышенной роли флуктуаций распределения примесей, что не описывается приведенным выше выражением для напряжения торможения. Описание такой ситуации, характерной, например, для полупроводниковых кристаллов, требует изучения влияния примесей непосредственно на элементарные акты движения дислокаций по кинковому механизму. Соответствующее развитие предшествующих теорий – цель настоящей работы.

МОДИФИКАЦИЯ СКОРОСТИ КИНКОВ ПРИМЕСЯМИ

Как известно, скорость движения дислокаций V в чистом кристалле выражается через частоту рождения пар кинков на единицу длины J и скорость кинков v_k

$$V = h\sqrt{v_k J}, \quad (1)$$

где, согласно [14],

$$J = \frac{\sigma b h D_k}{a^2 k T} \exp\left(-\frac{2E_k}{kT}\right). \quad (2)$$

Здесь σ – приложенное напряжение, b – величина вектора Бюргера дислокации, h – расстояние между долинами потенциального кристаллического рельефа, a – период кристаллической решетки вдоль дислокационной линии, E_k – энергия образования кинка, D_k – коэффициент диффузии кинка, связанный со скоростью его движения соотношением $v_k = \frac{D_k}{kT} \sigma b h$. При наличии заметного вторичного рельефа Пайерлса диффузия кинков имеет термоактивируемую природу и характеризуется некоторой энергией активации E_{mk} , так что если собрать все аррениусовские множители, входящие в выражение для

скорости дислокации (1), полная энергия активации оказывается равной $E_d = E_k + E_{mk}$.

Выражение (1) применимо, когда длина дислокационного сегмента превышает среднюю длину пробега кинков до аннигиляции $L_0 \sim \sqrt{v_k/J}$. Влияние примесей начнет приводить к изменению закономерностей движения дислокаций при такой концентрации, когда среднее расстояние между примесями a/c станет меньше L_0 и примесные барьеры нельзя обойти в результате продвижения практически независимо движущихся соседних участков дислокации. Это приведет к следующему условию для концентрации примесей:

$$c > \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (3)$$

Рассмотрим ситуацию, когда энергия взаимодействия примеси и дислокации E_b относительно невелика: $E_b < E_k$, так что сам по себе кинковый механизм движения дислокаций по-прежнему имеет место, хотя его параметры могут существенно модифицироваться вплоть до изменения моды распространения кинков на так называемый аномальный нелинейный дрейф [15–17].

До тех пор, пока содержание примесей не настолько велико, чтобы изменить частоту рождения и моду движения кинков, примесное влияние можно учесть посредством перенормировки невозмущенной скорости кинка v_{k0} в результате сложения времени свободного продвижения с временем задержки τ_{im} , создаваемым каждой примесью

$$v_k = \frac{v_{k0}}{1 + c v_{k0} \tau_{im} / a}. \quad (4)$$

Время задержки на одиночной примеси может быть описано выражением, аналогичным (2):

$$\tau_{im} = \frac{a k T}{\sigma b h D_k} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right). \quad (5)$$

Из выражения (4) следует, что влияние примесей становится существенным, когда время задержки на примесном барьере превышает время свободного движения кинка между примесями $a/c v_{k0}$. В этом случае выражение для скорости дислокации (1) сводится к

$$V = \frac{\sigma b h^2 D_k}{a k T \sqrt{c}} \exp\left(-\frac{E_b + 2E_k}{2kT}\right). \quad (6)$$

Таким образом, из-за торможения кинков примесями при фиксированной их концентрации энергия активации движения дислокаций увеличивается на величину $E_b/2$ и составляет $E_{di} = E_k + E_{mk} + E_b/2$.

Вследствие увлечения примесей и захвата их в ядро движущейся дислокации концентрация

примесей c , тормозящих движение кинков, превышает объемное значение c_0 . Так как захват примесей тем более эффективен, чем медленнее движется дислокация, величина c сама зависит от V , так что кинетика движения дислокации при заданной внешней силе должна рассчитываться самосогласованным образом.

САМОСОГЛАСОВАННЫЕ РЕЖИМЫ ДВИЖЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Зависимость концентрации примесей c на дислокации от скорости ее движения в стационарных условиях будет описываться формулой, полученной в [12, 18]:

$$c = c_0 \exp\left(\frac{h}{\tau_m V}\right), \quad (7)$$

где τ_m – время диффузионного перескока примеси в ядро дислокации, характеризуемое некоторой энергией активации E_{mi} . Подставляя это соотношение в (6), получаем выражение, описывающее связь движущей силы со скоростью движения

$$\frac{\sigma_n b h^2}{a k T} = V \exp\left(\frac{h}{2\tau_m V}\right) \frac{\sqrt{c_0}}{D_k} \exp\left(\frac{E_b + 2E_k}{2kT}\right). \quad (8)$$

Из-за влияния увлечения примесей зависимость движущей силы от скорости оказывается немонотонной функцией и содержит две ветви. Одна ветвь, отвечающая большим V , описывает нормальный рост движущей силы с увеличением скорости, на другой ветви движущая сила растет, напротив, с уменьшением скорости. При напряжениях, превышающих значение σ_m , отвечающее минимуму кривой $\sigma_n(V)$, одному значению σ соответствуют два значения скорости, а в области $\sigma < \sigma_m$ стационарное движение с ненулевой скоростью невозможно. Минимум, что легко заметить, имеет место при сравнимых скоростях движения дислокации и примесей $V_m = h/2\tau_m$, и σ_m определяется как

$$\sigma_m = \frac{k T a \sqrt{c_0}}{2 b h \tau_m D_k} \exp\left(1 + \frac{E_b + 2E_k}{2kT}\right). \quad (9)$$

При $\sigma < \sigma_m$ рост числа захваченных примесей на “свежей” дислокации продолжается до ее полной иммобилизации. Убывающая с увеличением скорости дислокации ветвь кривой $\sigma_n(V)$ отвечает неустойчивому режиму. Отметим, что температурная зависимость напряжения иммобилизации σ_m определяется в основном соотношением энергии миграции примесей в дислокационное ядро E_{mi} и энергии активации движения дислокаций E_{di} . При $E_{di} > E_{mi}$ напряжение иммобилизации убывает с ростом температуры, при $E_{di} < E_{mi}$, напротив, увеличивается, так как в этом случае при-

меси относительно малоподвижны и для их увлечения требуется повышенная температура.

АНОМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ДВИЖЕНИЯ КИНКОВ

Выражение (4) не описывает полностью возможной модификации подвижности кинков. Как было показано в [15], при температуре ниже определенной величины T_g происходит динамический фазовый переход, и движение кинков приобретает аномальный характер. Это обусловлено тем, что определяющим торможение кинков фактором становится задержка не на одиночных примесях, а на коллективных барьерах, образованных случайными флуктуациями плотности примесей. Кинетика перемещения кинка описывается в этом случае законом нелинейного дрейфа

$$l(t) = l_0 (t/t_0)^\delta \quad (\delta = T/T_g < 1). \quad (10)$$

Параметры l_0 и t_0 в дальнейшем будут для простоты отождествляться со средним расстоянием между примесями a/c и средним временем задержки на одной примеси τ_{im} , что обеспечит непрерывный переход между аномальным нелинейным и нормальным линейным режимами при $\delta = 1$. В [16, 17] имеется более полное и строгое описание закономерностей аномальной кинетики при наличии медленно убывающей функции распределения времен задержек (так называемых “тяжелых хвостов” распределения).

В [19] условие динамического фазового перехода получено в виде

$$F = \frac{kT}{a} \ln \left\{ 1 + (c_1 + c_2 - 2c_1 c_2) \left[\operatorname{ch}\left(\frac{E_b}{kT}\right) - 1 \right] + (c_1 - c_2) \operatorname{sh}\left(\frac{E_b}{kT}\right) \right\}. \quad (11)$$

Здесь $F = \sigma b h$ – движущая кинки сила, c_1, c_2 – концентрации примесей в долинах кристаллического рельефа, между которыми смещается дислокация. Упрощая описание, рассмотрим предельно асимметричную ситуацию, когда принимается, что концентрация примесей в исходной долине преобладает вследствие того, что большая часть примесей успевает перейти в наиболее энергетически выгодные состояния в дислокационном ядре, так что можно положить $c_1 = c$ и $c_2 = 0$. В этом случае (11) сводится к следующему уравнению, определяющему δ :

$$\sigma b h = \frac{kT}{a\delta} \ln \left\{ 1 + c \left[\exp\left(\frac{\delta E_b}{kT}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (12)$$

Условие баланса процессов рождения и аннигиляции кинков приводит к уравнению для времени перехода дислокации на период решетки t_r

$$l(t_r) J t_r \approx 1, \quad (13)$$

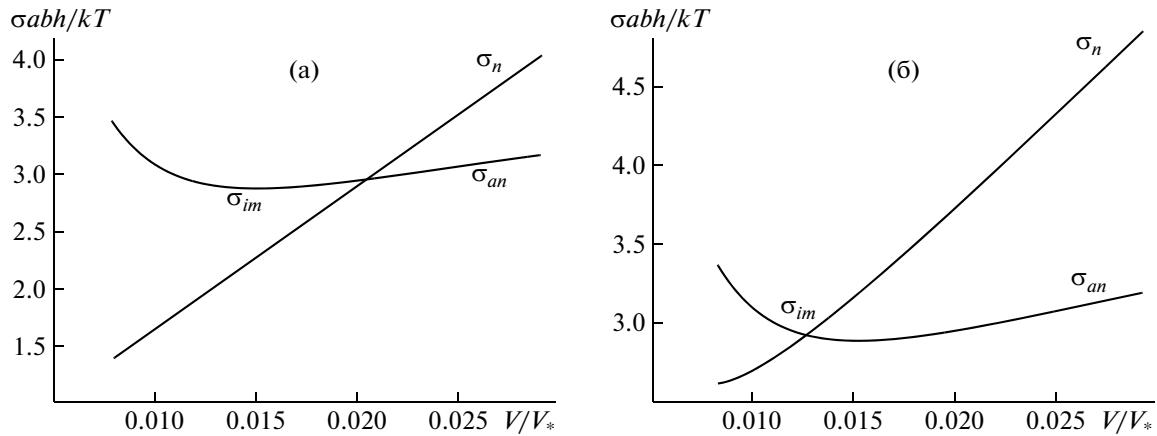


Рис. 1. Зависимости $\sigma_{an}(V)$ и $\sigma_n(V)$ для значений параметров $E_{mk} = E_{mi}$, $E_b/E_k = 1$, $c_0 = 0.1$, $ah/D_k\tau_m = 0.005$ (а), $ah/D_k\tau_m = 0.015$ (б); $V_* = hD_k/a^2$.

откуда для скорости дислокации получаем

$$V = \frac{h}{t_{tr}} = \frac{\sigma b h^2 D_k}{a k T c^{1/(1+\delta)}} \exp\left[-\frac{\delta E_b + 2E_k}{(1+\delta)kT}\right]. \quad (14)$$

Уравнения (7), (12) и (14) образуют замкнутую систему для расчета связи между движущей силой и скоростью дислокации при аномальной подвижности кинков. Нетрудно убедиться, что ре-

шение этой системы $\sigma_{an}(V)$ имеет тот же качественный вид с ниспадающей и восходящей ветвями зависимости, что и при нормальной моде движения кинков.

Напряжение иммобилизации σ_m , отвечающее минимуму кривой $\sigma_{an}(V)$, может быть рассчитано, исходя из условия $d\sigma_{an}(V)/dV = 0$, которое приводит к уравнению

$$(1+\delta)^2 - \frac{a}{V\tau_{im}}(1+\delta) - \frac{ac[E_b - 2E_k - kT \ln(c)] [\exp(\delta E_b/kT) - 1]}{V\tau_{im}\delta\{\sigma bha[1 + c(\exp(\delta E_b/kT) - 1)] - E_b c \exp(\delta E_b/kT)\}} = 0. \quad (15)$$

Численное решение системы уравнений (7), (12), (14) и (15) позволяет рассчитать зависимость напряжения иммобилизации, соответствующего аномальной подвижности кинков, от всех параметров задачи.

В связи с тем что имеется переход между нормальным и аномальным режимами движения кинков, действительная кривая $\sigma(V)$ будет состоять из двух сменяющих друг друга участков кривых $\sigma_n(V)$ и $\sigma_{an}(V)$. Возможные ситуации изображены на рис. 1. Участки, соответствующие высоким скоростям и расположенные справа от точки пересечения кривых, описываются нормальной зависимостью $\sigma_n(V)$. В случае, изображенном на рис. 1а, слева от точки пересечения нормальная зависимость сменяется аномальной $\sigma_{an}(V)$, минимум которой и определяет напряжение иммобилизации σ_{im} . В случае, изображенном на рис. 1б, напряжение иммобилизации определяется самой точкой перехода, так как минимум аномальной зависимости $\sigma_{an}(V)$ выходит за область реализации данного режима. Найдем соотношение, описывающее зависимость этого напряжения иммобилизации от концентрации примесей в кристалле c_0 .

Так как смена режимов происходит при $\delta = 1$, из (12) получаем для точки перехода соотношение $c(\sigma_{im}) = [\exp(\sigma_{im}bha/kT) - 1]/[\exp(E_b/kT) - 1]$. Затем, используя (7) и (6), находим

$$c_0 = c \exp\left(-\frac{h}{V\tau_m}\right) = c(\sigma_{im}) \exp\left\{-\frac{kT}{D_k\tau_m\sigma_{im}b} \sqrt{c(\sigma_{im})} \exp\left[\frac{E_b + 2E_k}{2kT}\right]\right\}. \quad (16)$$

Обращение уравнения (16) приводит к требуемой зависимости $\sigma_{im}(c_0)$.

На рис. 2 показана температурная зависимость напряжения иммобилизации σ_{im} с указанием точки перехода от нормального к аномальному поведению для нескольких значений концентрации примесей c_0 . Рассчитанное напряжение иммобилизации растет с увеличением концентрации примесей в кристалле и при выбранных параметрах убывает с ростом температуры, что качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями для Si [5] и позволяет их объяснить.

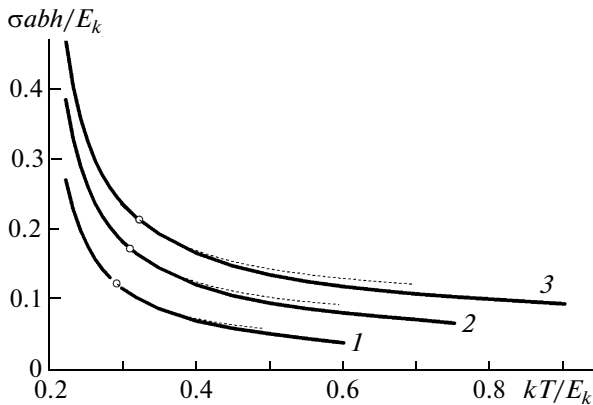


Рис. 2. Температурная зависимость напряжения иммобилизации σ_{im} для различных значений концентрации примесей в кристалле c_0 : $c_0 = 0.05$ (1); $c_0 = 0.1$ (2); $c_0 = 0.15$ (3). Другие параметры: $ah/D_k\tau_m = 0.015$, $E_{mk} = E_{mi}$, $E_b/E_k = 0.5$. Точки отмечают границы перехода зависимостей для нормального режима движения дислокаций (показаны за областью реализации штриховыми кривыми) к зависимостям для аномального режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена теория динамического взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой кристалла, учитывающая обратное влияние примесей, увлекаемых движущимися дислокациями, на динамику самих дислокаций. Следствиями самоогласованного характера процесса являются возникновение неустойчивостей движения дислокаций в определенном интервале скоростей и иммобилизация дислокаций при напряжениях ниже некоторого порога. Это позволяет последовательно объяснить наличие наблюдаемой экспериментально иммобилизации дислокаций в полупроводниковых кристаллах, не выходя за рамки принятого для этих материалов кинкового механизма дислокационной динамики. Теория учитывает наличие аномального режима движения дислокационных кинков и разграничивает

области параметров, отвечающих различным типам кинетики дислокаций. Включение аномального режима движения кинков, определяемого вкладом случайных скоплений примесей, может быть указанием на переход к контролирующему влиянию примесных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Senkader S., Jurkschat K., Gambarro D. et al. // *Philos. Mag. A.* 2001. V. 81. P. 759.
2. Yonenaga I. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 023517.
3. Orlov V.I., Iunin Y.L., Badylevich M.V. et al. // *Solid State Phenomena.* 2004. V. 95–96. P. 465.
4. Erofeev V.N., Nikitenko V.I., Osvenskii V.B. // *Phys. Status. solidi. A.* 1969. V. 35. P. 79.
5. Imai M., Sumino K. // *Philos. Mag. A.* 1983. V. 47. P. 599.
6. Cottrell A.H., Jaswon M.A. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1949. V. 199. P. 104.
7. Maroudas D., Brown R.A. // *J. Mater. Res.* 1991. V. 6. P. 2337.
8. Yoshinaga H., Morozumi S. // *Philos. Mag.* 1971. V. 23. P. 1351; P. 1367.
9. Malygin G.A. // *Phys. Status Solidi. A.* 1982. V. 72. P. 493.
10. Louat N. // *Scr. Metall.* 1981. V. 15. P. 1167.
11. Wang Y., Srolovitz D.J., Rickman J.M. et al. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 2163.
12. Петухов Б.В. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 6. С. 1076.
13. Cochard J., Yonenaga I., Gouttebroze S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 103524.
14. Хирт Дж., Ломе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 с.
15. Петухов Б.В. // *ФТТ.* 1971. Т. 13. С. 1445.
16. Bouchaud J.-P., Georges A. // *Comments Cond. Mater. Phys.* 1991. V. 15. P. 125.
17. Петухов Б.В. // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 137. С. 48.
18. Петухов Б.В. // *ЖТФ.* 1990. Т. 60. С. 64.
19. Iunin Yu.L., Nikitenko V.I., Orlov V.I., Petukhov B.V. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 3137.