

- [1] Ольсен Г. Х. // Рост кристаллов. М., 1981. В. 2. С. 9—76.
 [2] Olsen G. H., Nuese C. J., Smith R. T. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 11. P. 5523—5529.
 [3] Кузнецов В. В., Москвин П. П., Сорокин В. С., Ольховик Я. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 11. С. 1773—1778.
 [4] Берт Н. А., Конников С. Г., Уманский В. Е. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 10. С. 1899—1903.
 [5] Кейси Х., Панин М. Лазеры на гетероструктурах. М., 1981. Т. 2. 364 с.
 [6] Стрельченко С. С., Лебедев В. В. Соединения A^3B^5 . М., 1984. 144 с.
 [7] Арсентьев И. Н., Конников С. Г., Мишурный В. А. и др. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 12. С. 2343—2348.
 [8] Пасынков В. В., Сорокин В. С. Материалы электронной техники. М., 1986. 367 с.
 [9] Пихтин А. Н. // Автореф. докт. дис. Л., 1979.
 [10] Уманский В. Е. // Автореф. канд. дис. Л., 1983.

С.-Петербургский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Получено 15.04.1991
 Принято к печати 17.05.1991

ФТП, том 25, вып. 10, 1991

ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ В γ -ПОЛЕ

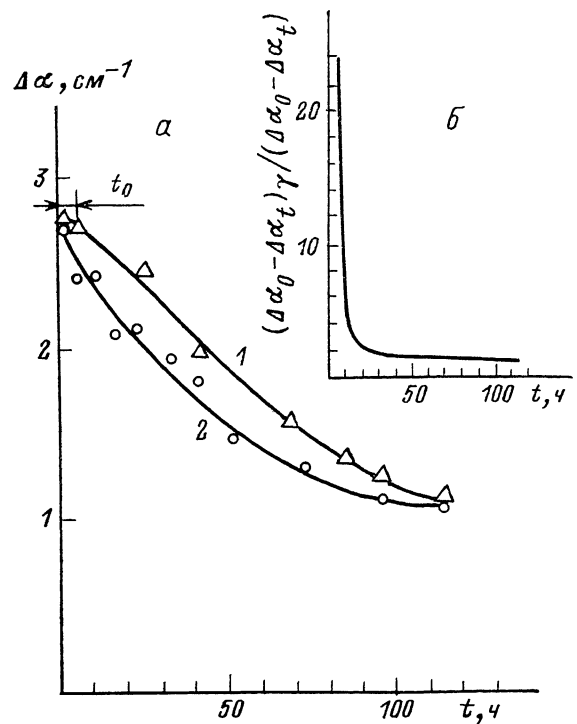
Гроза А. А., Круликовская М. П., Старчик М. И., Антоненко Р. С.

Возможности геттерирования быстродиффундирующих металлических примесей на преципитатах кремниевых окислов обусловили в последние годы интенсивное изучение условий преципитации кислорода в кремнии [1-3]. Для контроля и управления геттерированием, являющимся ныне одним из звеньев технологического процесса при изготовлении полупроводниковых приборов, необходимо было изучение процессов кластерирования кислорода, зарождения и роста кислородокремниевых преципитатов. В настоящее время установлено, что эффективность выхода кислорода из раствора в фазу зависит от его концентрации в кремнии, температуры и длительности термообработки кристаллов, их термической предыстории, связанной с условиями роста и охлаждения, содержания углерода [4]. Установлено, что важную роль в процессе распада играют и радиационные дефекты: при электронном, протонном и нейтронном облучении кремния происходит существенное ускорение преципитации кислорода [5-6], обнаружено влияние величины флюенса нейтронного и протонного облучения на состав (структуру) образующихся кислородокремниевых комплексов [6].

С целью выяснения влияния γ -излучения на преципитацию кислорода в кремнии в настоящей работе термообработка кристаллов проводилась в γ -поле интенсивностью $3.2 \cdot 10^{12}$ кв/см²·с от источников Co^{60} . Исследования проведены на бездислокационном монокристаллическом кремнии *n*-типа с $\rho \sim 2 \div 3$ Ом·см, выращенном методом Чохральского в направлении $\langle 100 \rangle$, с исходным содержанием кислорода $\sim (6 \div 8) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Кристаллы отжигали при 1000 °С в потоке γ -квантов или в их отсутствие на протяжении $2 \div 120$ ч. Методика облучения и контроля температуры описана в [7]. Кинетика выхода кислорода из растворенного состояния в фазу изучалась методом ИК поглощения подобно тому, как описано в [8]: концентрация межузельного кислорода на различных этапах изотермического отжига контролировалась по коэффициенту поглощения $\Delta\alpha$ в максимуме полосы 1110 см⁻¹ при комнатной температуре. Величину $\Delta\alpha$ можно считать пропорциональной концентрации межузельного кислорода, так как из общего значения поглощения в данной области спектра вычтены вклад двухфононного поглощения и изменяющийся со временем отжига фон, обусловленный поглощением на свободных носителях заряда.

На рис. 1, а показана зависимость величин $\Delta\alpha$ от времени нагрева t для двух кристаллов, термообработанных при 1000°C в γ -поле (2) и без него (1). Сравнение полученных кривых показывает, что выход кислорода из растворенного состояния в фазу при γ -облучении протекает быстрее, чем в его отсутствие. Инкубационный период процесса t_0 , составляющий примерно 6 ч в необлученном кристалле, в облученном γ -кристалле практически отсутствует.

На рис. 1, б показана зависимость $(\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_t) / (\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_t)_\gamma$ от времени отжига. Величина $\Delta\alpha_0$ — коэффициент поглощения в максимуме полосы 1110 см^{-1} при $t=0$, $\Delta\alpha_t$ — коэффициент поглощения для времен отжига t , определенный по кинетическим кривым рис. 1, а, построенным по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. Зависимость рис. 1, б характеризует соотношение количества кислорода, выпавшего из раствора в облученном и необлученном кристаллах (значок γ относится к облученному образцу). Приведенная зависимость показывает, что количество выпавшего кислорода до 30 ч отжига в облученном образце значительно больше, чем в необлученном. После 30 ч отжига это различие практически отсутствует. Таким образом, влияние γ -облу-



чения на выход кислорода из твердого раствора проявляется в основном на ранней стадии распада.

Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ кремния в максимуме полосы 1110 см^{-1} от времени отжига t при 1000°C без облучения (1) и в γ -поле (2) (а); зависимость относительного изменения коэффициента поглощения $(\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_t) / (\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_t)_\gamma$ полосы 1110 см^{-1} в образце (2) по сравнению с образцом 1 от времени отжига (б).

Данные рис. 1 проанализированы, согласно [9], с использованием уравнения

$$x = 1 - \exp(-Kt^n),$$

где x — доля превращенного объема, в нашем случае пропорциональная количеству выделившегося из решетки растворенного кислорода — $(\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_t) / (\Delta\alpha_0 - \Delta\alpha_\infty)$, K — константа скорости распада, n — показатель степени, характеризующий механизм распада, величина $\Delta\alpha_\infty$ получена путем экстраполяции кинетической кривой на большие времена отжига, достаточные для достижения предельного значения $\Delta\alpha$, соответствующего растворимости кислорода в кремнии при 1000°C ($t \geq 150$ ч). По зависимости $\ln \ln [1/(1-x)]$ от $\ln t$ для облученного и необлученного кристаллов, представленной на рис. 2, а, определено, что в отсутствие облучения n имеет два значения, соответствующие двум наклонам прямых (кривая 1). На начальной стадии термообработки $n \approx 2$, а после ~ 30 ч отжига уменьшается, составляя ~ 1.3 . В γ -поле (кривая 2) подобная зависимость характеризуется одним наклоном и $n \sim 1$. Существование двух значений в случае необлученного кристалла предполагает, согласно [9], что со временем его термообработки в твердом растворе протекают два процесса — образование зародышей новой фазы (SiO_x) и их рост. При γ -облучении кинетика преципитации не меняется во времени ($n=1$), т. е. процесс приближа-

ется к гомогенно [9]. Аналогичное явление наблюдали в [10] при полиморфном превращении в сплаве AgZn под γ -облучением.

По прямолинейным участкам зависимости $\ln(1-x)$ от t , представленной на рис. 2, б, определялись константы скорости распада K для приведенных выше кристаллов. Для облученного кристалла (кривая 2), когда $n=1$, это правомочно. В случае необлученного кристалла (кривая 1) определение K таким способом менее корректно, так как $n \neq 1$, поэтому определение K производилось по приблизительно линейному участку кривой. Расчеты показали, что константы скорости в обоих случаях близки и составляют ~ 0.015 и ~ 0.013 ч $^{-1}$ для облученного и необлученного кристаллов соответственно.

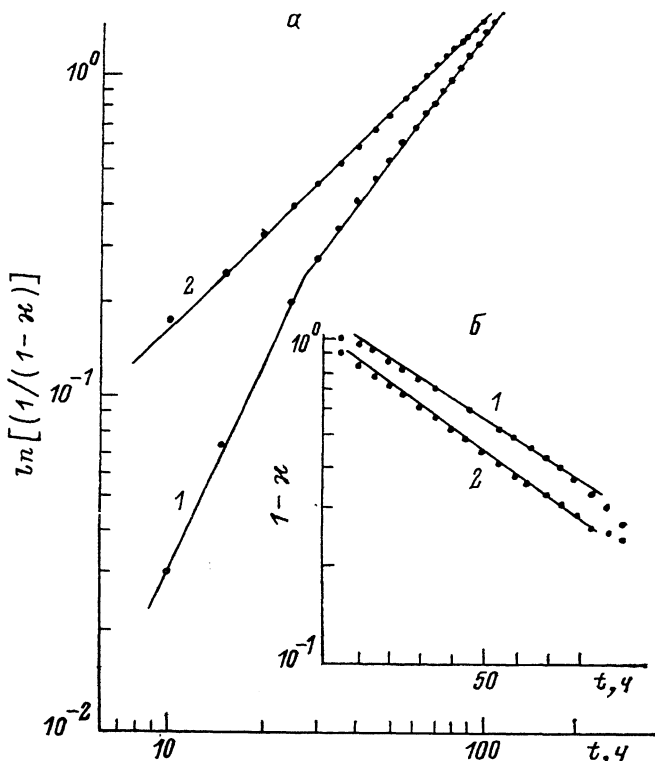


Рис. 2. Зависимость $\ln [1/(1-x)]$ (а) и $(1-x)$ (б) от времени отжига t при 1000°C . 1 — для исходного кремния, 2 — для кремния, термообработанного в γ -поле.

Сокращение инкубационного периода в процессе распада, изменение характера зависимости $x(t)$ ($n \approx 1$), большее количество преципитирующего кислорода на начальном этапе отжига в случае γ -облучения позволяют сделать заключение об увеличении числа мест зарождения для выпадающей фазы и облегчении условий выхода избыточного кислорода из растворенного состояния в фазу в облученном кремнии.

Рост концентрации дефектов структуры, связанных с преципитацией кислорода в кремнии в случае γ -облучения, обнаружен нами по картинкам избирательного травления при обработке исследуемых кристаллов после 120 ч отжига в травителе Сиртла. На плоскостях типа (110) облученных и необлученных кристаллов наблюдалось большое количество ямок травления, но в первом случае их было примерно на порядок больше ($\sim 10^8$ и $\sim 10^5$ см $^{-2}$ соответственно). Увеличение числа мест зарождения кислородокремниевых комплексов в γ -поле может происходить, по нашему мнению, вследствие того, что в условиях ионизирующего действия γ -излучения и с учетом создаваемых им точечных дефектов в твердом растворе кремний—кислород для зарождения новой фазы реализуются места, не свойственные обычным условиям термообработки.

Облегчение выхода избыточного кислорода в кремнии из раствора в фазу в γ -поле возможно из-за снижения потенциальных барьеров, усиления подвижности атомов вследствие ионизирующих процессов [11].

Суммируя вышесказанное, можно рекомендовать применять γ -поле для создания дополнительных мест зарождения и ускорения преципитации кислорода в кремнии при использовании геттерных свойств кислородокремниевых комплексов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Richter H. // Proc. Int. Aut. Meet. «Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology». Garzau, DDR, 1985. P. 1—20.
- [2] Goldsmith R., Yastrebski L., Soydan R. // Proc. Symp. «Defects in Silicon». USA, San Francisco, 1983. P. 142—152.
- [3] Patel J. Current Problems on Oxygen in Silicon, Silicon-1981. The Electrochem. Soc. Inc. Pennington, N. Y., 1985. P. 189—207.
- [4] Inoue M., Wada K., Osaka J. Semiconductor Silicon-1981. The Electrochem. Soc. Inc. Pennington, N. Y., 1985. P. 282—294.
- [5] Gottlieb A. J., Oehrlin S., Corbett J. W. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Mat. 1983. V. 14. P. 107—123.
- [6] Гроза А. А., Литовченко П. Г., Николаева Л. Г., Старчик М. И., Шматко Г. Г. // Матер. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводников. М., 1988. С. 213—214.
- [7] Круликовская М. П., Кузуб А. А., Попович Н. М., Чирко Л. И. // Препринт ИМФ АН УССР. Киев, 1986. № 7.
- [8] Батавин В. В. // Кристаллография. 1970. Т. 18. В. 1. С. 125—135.
- [9] Кристьян Дж. // Физическое металловедение. М., 1968. С. 327.
- [10] Круликовская М. П., Чирко Л. И. // Физ. мет. и металловед. 1983. Т. 56. В. 2. С. 345—350.
- [11] Круликовская М. П., Кузуб А. А., Чирко Л. И. // Физ. мет. и металловедение. 1989. Т. 67. В. 2. С. 353—360.

Институт ядерных исследований АН УССР
Киев

Получено 26.02.1991
Принято к печати 17.06.1991

ФТП, том 25, вып. 10, 1991

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДОНОРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Бабицкий Ю. М., Васильева М. В., Гринштейн П. М.

В литературе имеется не очень обширная информация о влиянии предварительного низкотемпературного отжига на генерацию высокотемпературных кислородных доноров в кремнии. В частности, в [1] сообщалось, что предварительная обработка при 430—550 °С существенно ускоряет образование таких доноров и увеличивает их максимальную концентрацию. В [2] обнаружено, что предварительный отжиг при 550 °С более эффективно по сравнению с отжигом 450 °С стимулирует образование высокотемпературных доноров при 650 °С. Однако результаты детального изучения влияния температуры предварительной низкотемпературной обработки в литературе отсутствуют. Проведение таких исследований и было целью настоящей работы.

Исследовали кристаллы *n*-Si диаметром 76 мм, полученные методом Чохральского, с содержанием кислорода $(8.4 \pm 0.4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и концентрацией углерода менее $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. После отжига «ростовых» термодоноров образцы имели удельное сопротивление 350—450 Ом·см. Вначале образцы отжигали в линейном градиенте температур 300—600 °С длительностью 20 и 50 ч. После такой термообработки двухзондовым методом измеряли распределение удельного сопротивления вдоль образца с шагом 2 мм. Затем проводили изотермическую термообработку при 750 °С, на разных стадиях которой измерения повторялись. Максимальная длительность термообработки составляла 50 ч. Использование относительно высокоомных образцов позволило надежно определять доста-