

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.

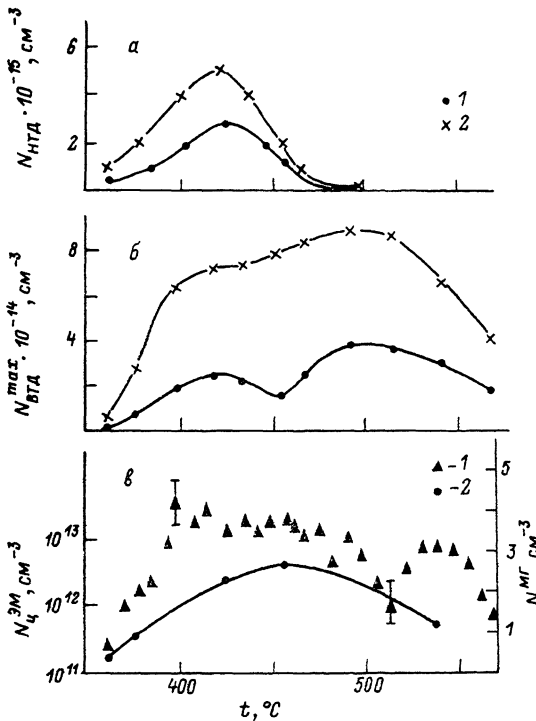
В литературе имеется не очень обширная информация о влиянии предварительного низкотемпературного отжига на генерацию высокотемпературных кислородных доноров в кремнии. В частности, в [1] сообщалось, что предварительная обработка при 430—550 °С существенно ускоряет образование таких доноров и увеличивает 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-

точно низкие концентрации термодоноров $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. На ранних стадиях термообработки при 750°C (через 0.5 ч) удельное сопротивление возрастало до исходного значения (отжиг низкотемпературных доноров), а затем вновь уменьшалось вследствие образования высокотемпературных доноров. В результате был получен набор кинетических кривых генерации таких доноров при 750°C , соответствующих различным температурам и длительностям предварительного отжига.

На рисунке, *a* приведены зависимости концентрации низкотемпературных доноров от температуры отжига для длительностей 20 и 50 ч, которые хорошо согласуются с литературными данными.

Далее показана зависимость максимальной концентрации ($N_{\text{ВТД}}^{\text{max}}$) высокотемпературных доноров, образующихся при 750°C после 50 ч термообработки,



Зависимости N_{HTD} (а), $N_{\text{ВТД}}$ (б), N_n^{EM} , N_n^{MG} (в) от температуры предварительной обработки.

a — длительность отжига, ч: 1 — 20, 2 — 50; б — максимальной концентрации термодоноров ($N_{\text{ВТД}}$), образующихся в ходе 50-часового отжига при 750°C в материале, прошедшем предварительную термообработку в течение времени, ч: 1 — 20, 2 — 50; в — концентрации дефектов структуры N_n^{EM} и N_n^{MG} после отжига при 750°C в течение 50 ч в материале, прошедшем предварительную термообработку. 1 — данные металлографии, 2 — данные ПЭМ.

от температуры предварительной термообработки ($t_{\text{предв}}$) при разных ее длительностях. Заметим, что характер зависимостей начальной скорости генерации высокотемпературных доноров аналогичен: они также имеют немонотонный характер с двумя областями наиболее эффективного образования доноров. С ростом длительности предварительного отжига ($\tau_{\text{предв}}$) наблюдается увеличение как $dN_{\text{ВТД}}/d\tau$, так и N^{max} . Отметим, что в образце, не подвергавшемся предварительной термообработке, образование доноров после отжига при 750°C длительностью 50 ч не обнаружено. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый сложный характер зависимостей $dN_{\text{ВТД}}/d\tau$ и $N_{\text{ВТД}}^{\text{max}}$ от t обусловлен главным образом процессами, происходящими на стадии предварительной обработки.

На рисунке, *в* приведена зависимость концентрации дефектов структуры, выявляемых методами металлографии (N_n^{MG}) и электронной микроскопии (N_n^{EM}), от температуры предварительного отжига длительностью 50 ч. Длительность термообработки при 750°C также составляла 50 ч. Видно, что эти зависимости

имеют куполообразный характер. Электронно-микроскопические исследования показали, что во всех пяти исследованных образцах наблюдались сферические преципитаты кислорода, плотность которых и приведена на рисунке, *в*. При этом их средний размер не зависел от режима низкотемпературной обработки, а определялся температурой (750 °С) и длительностью (50 ч) отжига. Обращает на себя внимание корреляция зависимостей $N_{\text{H}}^{\text{HTD}}$ и $N_{\text{ВТД}}^{\text{HTD}}$ от температуры предварительной обработки.

Несмотря на многочисленные исследования высокотемпературных доноров в кремнии, доминируют две модели их образования. В одной из них [3] предполагается, что эти доноры являются комплексами из нескольких атомов кислорода, которые возникают в результате частичной диссоциации более крупных скоплений, образовавшихся на стадии предварительного низкотемпературного отжига. Другая модель [4] предполагает, что донорную активность проявляют поверхностные состояния на границе раздела достаточно крупного преципитата кислорода с матрицей. Приведенные выше экспериментальные данные позволяют предположить, что в данном случае реализуются оба механизма с образованием по крайней мере двух типов ВТД. Первый тип доноров соответствует температурам предварительного отжига 350—475 °С. Из сопоставления рисунков *а* и *б* следует, что образование ВТД такого типа коррелирует с генерацией НТД. Одинаковая природа указанных доноров подтверждается данными ЭПР [5, 6]. В этих работах показано, что спектры ЭПР донорных центров, образованных при 450, 470 и 650 °С, аналогичны. Механизм трансформации НТД в ВТД может быть следующим. На ранних стадиях термообработки при 750 °С имеет место потеря электрической активности НТД за счет укрупнения кислородных кластеров, проявлявших донорные свойства. При этом вследствие высокой концентрации таких кластеров ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) твердый раствор кислорода в кремнии существенно обедняется. Это приводит к увеличению размера критического зародыша и началу коалесценции — растворению докритических кластеров и дальнейшему росту сверхкритических. В результате растворения возможно повторное возникновение донорных центров, состоящих из нескольких атомов кислорода. На наш взгляд, дополнительным подтверждением возможной идентичности НТД и ВТД являются экспериментальные данные, приведенные в [7]. Авторы [7] обнаружили крайне незначительный отжиг НТД, образованных при 465 °С в течение 1000 ч, в результате последующих отжигов при температурах в диапазоне 550—850 °С.

Такой результат, видимо, обусловлен сильным обеднением твердого раствора на стадии отжига при 465 °С [8]. Это значительно тормозит процесс преципитации кислорода на следующих стадиях отжига.

Высокотемпературные доноры второго типа обусловлены поверхностными состояниями на границе раздела преципитат SiO_x — матрица. В пользу этого свидетельствуют и экспериментальные данные по уменьшению концентрации ВТД после достижения максимума при длительных термообработках [9]. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением суммарной площади поверхности преципитатов со временем отжига. Это полностью согласуется с теорией коалесценции, движущей силой которой является уменьшение свободной энергии системы за счет понижения поверхностной энергии.

Отметим, что теория гомогенного зародышеобразования хорошо описывает экспериментальные данные в области температур предварительного отжига ≥ 500 °С (схема расчета аналогична изложенной в [10]). Однако при температурах ниже 500 °С расчетная плотность центров преципитации на несколько порядков ниже наблюдаемой экспериментально. Это может быть связано с тем, что при низких температурах реализуется более высокая подвижность атомов кислорода, чем значения, ожидаемые при экстраполяции диффузионных данных при высоких температурах. Аналогичная ситуация имеет место и в случае генерации низкотемпературных термодоноров [11]. Кроме того, представляется проблематичной применимость макроскопической теории зародышеобразования к зародышам атомного размера.

Таким образом, в результате термообработки при 750 °С после предварительного отжига в диапазоне температур 300—600 °С образуются по крайней мере два типа кислородных доноров. Доноры первого типа соответствуют тем-

температурным донорам.

Доноры второго типа соответствуют температурам предварительной обработки 475—600 °С. Их электрическая активность обусловлена поверхностными состояниями на границе раздела преципитат—матрица.

Список литературы

- [1] Гринштейн П. М., Лазарева Г. В., Орлова Е. В., Сальник З. А., Фистуль В. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 1. С. 121—124.
- [2] Kanamori A., Kanamori M. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 12. P. 8095—8101.
- [3] Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 4. С. 604—609.
- [4] Oerlein G. S., Corbett J. W. // Early stages of oxygen clustering and its influence on electrical behavior of silicon Defects in Semiconductors II / Ed. by S. Mahajan. J. W. Corbett. Amsterdam—N. Y., 1983. P. 107—123.
- [5] Баран Н. П., Барчук В. И., Гринштейн П. М., Орлова Е. В. // ФТП. 1989. Т. 15. В. 9. P. 1733—1736.
- [6] Bekman H. H. P., Gregorkiewicz T., van Wezep D. A., Ammerlaan C. A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 11. P. 4402—4405.
- [7] Reiche M., Reichel J. // Correlations between TD annihilation and oxygen precipitation in Chochralski-grown silicon, Materials Science Forum Vols. 38-41. Switzerland, 1989. P. 643—648.
- [8] Newman R. C., Oates A. S., Livingston F. M. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 667—674.
- [9] Батавин В. В., Сальник З. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18. В. 2. С. 185—188.
- [10] Бабицкий Ю. М., Васильева М. В., Гринштейн П. М., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. // Кристаллография. 1990. Т. 35. С. 1212—1217.
- [11] Goselle V., Tan T. Y. // Appl. Phys. A. 1982. V. 28. N 2. P. 79—92.

Научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности
Москва

Получено 12.05.1991
Принято к печати 17.06.1991

ФТП, том 25, вып. 10, 1991

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭС ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДАТЧИКОВ ДАВЛЕНИЯ

Юрова Е. С., Картавых А. В.

Известно, что твердый раствор $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ является перспективным материалом для изготовления датчиков всестороннего сжатия на его основе [1]. Высокая чувствительность к давлению ($S = dp/dp/p_0$) обусловлена наличием близкорасположенных минимумов (000) и (100) в зоне проводимости этого материала. Зависимость величины S от состава твердого раствора в случае отсутствия вырождения может быть получена аналитически и представляет собой по данным работы [1] симметричную кривую с максимумом при комнатной температуре и давлениях, близких к 0, в области $x \cong 0.38$. Значение S в максимуме составляет $\cong 2 \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹. По данным работы [1], результаты расчета достаточно хорошо соответствовали экспериментальным данным. Поскольку технологически более простым может оказаться получение легированного материала, интересно рассчитать зависимость S не только от состава, но и от уровня легирования. Кроме того, при эксплуатации датчиков могут встать задачи измерения более высоких давлений (до 2 кбар) при повышенных температурах (до 200 °С).

В переходной области составов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x=0.3—0.5$), где электроны распределены между минимумами (000) и (100) зоны проводимости, удельное сопротивление ρ описывается выражением