

**В.М. Цмоць¹, П.Г. Литовченко², О.П. Литовченко², М.М. Новиков³,
Ю.В. Павловський^{1,2}, В.П. Салань¹, Б.Д. Пацай³**

¹Міжвідомча лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки НАН та МОН України
при Дрогобицькому ДПУ імені Івана Франка, м. Дрогобич

²Науковий центр “Інститут ядерних досліджень” НАНУ, м.Київ

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ В ІНТЕРВАЛІ 650–1100 °С НА МАГНІТНУ СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ Cz-N-Si

*© Цмоць В.М., Литовченко П.Г., Литовченко О.П., Новиков М.М.,
Ю.В. Павловський, Салань В.П., Пацай Б.Д., 2005*

**V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, O.P. Litovchenko, N.N. Novikov,
Yu.V. Pavlovskii, V.P. Salan, B.D. Patsai**

INFLUENCE OF THERMOPROCESSING IN 650–1100 °C RANGE ON MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF Cz-N-Si

*© Tsmots V.M., Litovchenko P.G., Litovchenko O.P., Novikov N.N.,
Pavlovskii Yu.V., Salan V.P., Patsai B.D., 2005*

Вивчено природу парамагнітних центрів, які утворюються в монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського, після їх високотемпературної обробки в інтервалі 650–1100 °С та повторної термообробки при 1150 °С. За даними, одержаними на основі вимірювання магнітної сприйнятливості (МС), встановлено температурні інтервали зростання та зменшення концентрації парамагнітних центрів. Методом трикристальної дифрактометрії досліджено вміст домішково-структурних комплексів у цих кристалах та визначено радіуси і концентрації кластерів та дислокаційних петель. Встановлено, що виявлені зміни магнітної сприйнятливості пов'язані з генерацією кисневмісних кластерів та дислокаційних петель.

The nature of paramagnetic centers formed in Cz-Si mono-crystals after their high-temperature treatment in the range of 650–1100 °C and repeated temperature treatment at 1150 °C are studied. On the basis of magnetic susceptibility (MS) measurements, the regions of increasing and decreasing of paramagnetic center concentration are established. The amount of impurity-structural complexes in these crystals is investigated by the method of three-crystal diffractometry. The radii and concentration of clusters and dislocation loops are determined. It is found that obtained MS changes are connected with the generation of oxygen-related clusters and dislocation loops.

1. Вступ

Основною технологічною домішкою в кристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського, є кисень, який міститься в них на рівні границі розчинності при температурі розплаву. З пониженням температури розчинність кисню у кремнію зменшується за експоненціальним законом. Тому при всіх температурах (починаючи з 1200 °С) кисень у кремнію міститься у пересиченому стані. Під час термообробок (ТО), починаючи від 400 °С (коли рухливість атомів кисню стає помітною) кисень утворює різні комплекси (преципітати), оскільки це призводить до пониження вільної енергії кристала. Морфологія, розміри і густина цих преципітатів залежать від температури і тривалості відпалу, наявності різних легувальних і фонових домішок (насамперед вуглецю), а також від зовнішніх чинників, дії яких піддавався кристал до ТО. Утворення кисневих преципітатів,

як правило, супроводжується генерацією від них міжвузлових атомів кремнію, які залежно від температури відпалу та інших умов утворюють дислокаційні диполі, петлі або дефекти упакування.

Преципітація кисню у кремнію, утворення супутніх їй дефектів і вплив на них термообробок описані в [1]. У цій роботі також зауважено, що немає єдиної інтерпретації одержаних експериментальних результатів. Не можна також не згадати фундаментальну експериментальну електронно-мікроскопічну роботу [2], виконану ще понад десятиріччя тому. Її автор не лише спостерігав, але й визначив розміри і концентрацію різноманітних структурних дефектів, що виникають за різних умов розпаду твердого розчину кисню в кремнії.

В нашій роботі досліджено вплив ТО на магнітні властивості кремнію методом вимірювання магнітної сприйнятливості. Щоб одержати структурні дефекти, описані в [2], ми підібрали відповідний матеріал і повторили на ньому аналогічні умови термообробки. Для пояснення отриманих магнітних характеристик, за допомогою методики трикристалльної дифрактометрії за Бреггом обчислили радіуси та концентрації дефектів.

2. Методики вимірювання і одержані результати

Дослідження здійснювалися на монокристалічному кремнії КЕФ-2, вирощеному методом Чохральського. Концентрація кисню становила $1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрація вуглецю на два порядки менша.

Високотемпературна обробка (ВТО) проводилася в області температур $(650-1100)^\circ\text{C}$ з інтервалом 50°C і повторна ВТО при 1150°C . Тривалість всіх ВТО становила 5 год.

Після термообробки, перед кожним вимірюванням зразки піддавалися хімічному поліруванню поверхні в полірувальному травнику.

Магнітна сприйнятливість (МС) вимірювалася методом Фарадея [3] при температурі 300°K . Результати вимірювань подано на рис. 1, 2. На рис. 1 наведено значення МС монокристалів кремнію, які піддавалися ВТО, починаючи від 650°C до 1100°C і після повторної ВТО-1150. Вимірювання МС зразків здійснювалося у магнітному полі $H = 4,0 \text{ кЕ}$. Видно, що ВТО приводить до значного зменшення діамagnetизму. Це зменшення найпростіше пояснити виникненням парамагнітних центрів, що утворилися під час ВТО. Повторна ВТО при 1150°C відпалює ці центри, за винятком зразків, що пройшли ВТО при температурах $T \geq 900^\circ\text{C}$.

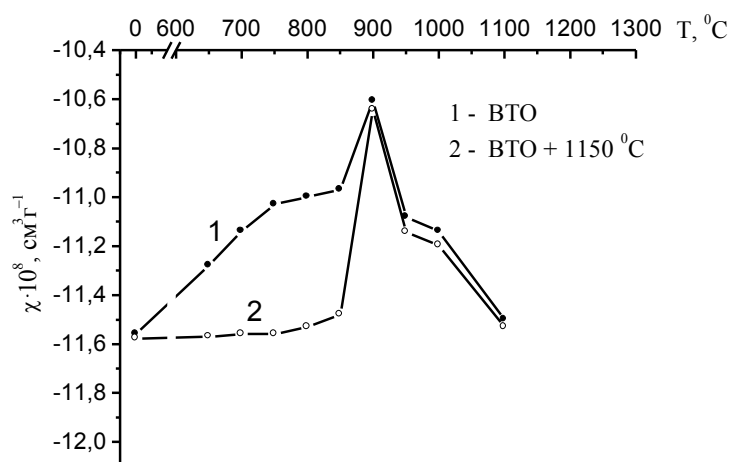


Рис. 1. Залежності магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків від температури відпалу

На рис. 2 наведено залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля $\chi(H)$ досліджуваних зразків до (рис. 2, а) і після повторної ВТО при 1150°C (рис. 2, б). Видно, що в зразках, які пройшли ВТО, спостерігаються незначні нелінійності, а в зразках після повторної ВТО-1150, з'являються істотніші нелінійності залежності $\chi(H)$. Особливо значна нелінійність спостерігається на зразках, що пройшли ВТО-900.

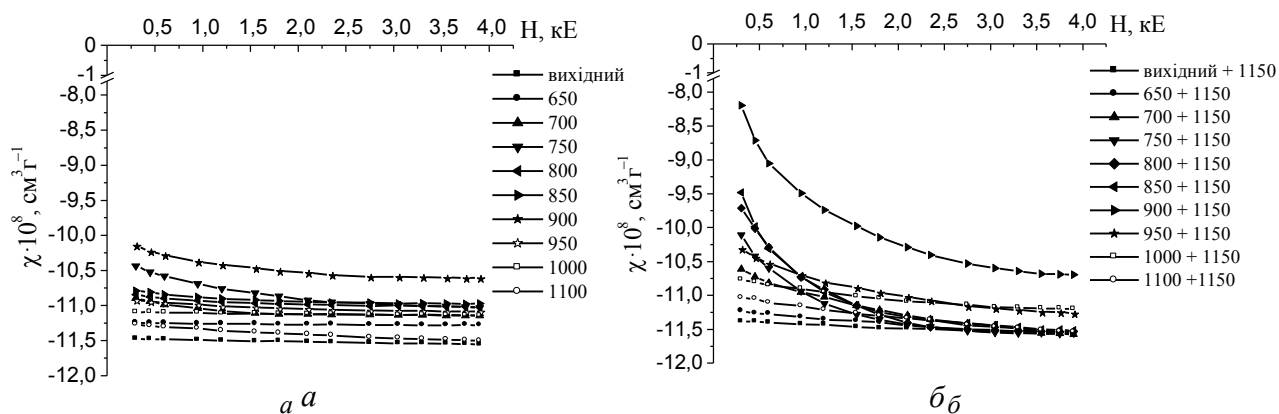


Рис. 2. Залежності магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків від напруженості магнітного поля при $T_{\text{вим.}} = 300 \text{ K}$

Потрібно відзначити, що повторний відпал при 1150°C збільшує польові залежності і в полях $4,0 \text{ кЕ}$ діамagnetизм збільшується, наближуючись до χ^{dia} вихідного зразка. Винятком є зразки, які пройшли відпал в області температур $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

Із усього комплексу досліджень магнітної сприйнятливості випливає, що високотемпературний відпал монокристалічного кремнію призводить до зменшення діамagnetизму і до появи нелінійності залежностей МС від H . Перше є наслідком генерації в ньому парамагнітних центрів, друге – їх магнітного впорядкування. Цими парамагнітними центрами можуть бути термодонори II (ГД-II), які згідно з літературними даними [4, 5] генеруються в цьому інтервалі температур.

В кристалах із значними нелінійностями магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля за намагніченістю насичення оцінено концентрацію впорядкованих парамагнітних центрів (рис. 3). Для зразка, який пройшов ВТО-900 з подальшим відпалом при 1100°C вона становить $\sim 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

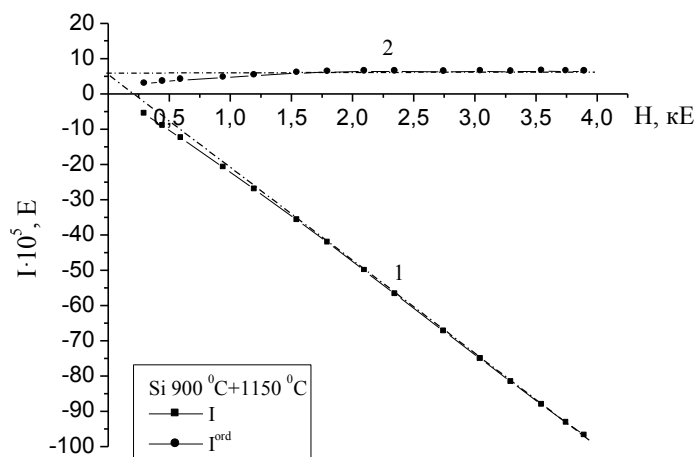


Рис. 3. Залежність намагніченості від напруженості магнітного поля: 1 – повна намагніченість; 2 – намагніченість впорядкованих центрів

Морфологію, розміри і густину домішково-структурних комплексів у кристалах, що пройшли ВТО, досліджено за допомогою трикристалічної дифрактометрії по Бреггу [6].

Відповідно до [1, 2] у процесі ВТО утворюються пластинчасті преципітати, які складаються з аморфної фази SiO_x . Під час їх росту відбувається емісія міжвузлових атомів кремнію, що приводить до утворення дислокаційних петель, які є стоками атомів Si . Особливо інтенсивно цей процес відбувається при $T_{\text{ВТО}} > 850^{\circ}\text{C}$. Дислокаційні петлі можуть бути достатньо ефективними центрами зародження кисневмісних преципітатів.

Встановлено, що радіуси дислокаційних петель приблизно удвічі перевищують радіуси кластерів при тій самій температурі відпалу. Варто відзначити факт менш різкої, ніж у кластерів, зміни концентрації дислокаційних петель із зростанням температури відпалу. Цікаво, що із зростанням температури відпалу кількість дислокаційних петель, порівняно з кількістю кластерів, явно зростає, проте навіть відпал при 1150⁰С не призводить до абсолютного переважання в кристалі дислокаційних петель, як іноді наголошують деякі автори.

У таблиці наведені обчислені за цією методикою радіуси і концентрації кластерів і дислокаційних петель. Якщо $T \geq 850^{\circ}\text{C}$, простежується помітне зростання розмірів кластерів і петель дислокацій, що відповідає теоретичним і експериментальним (електронно-мікроскопічним) даним. Одночасно відбувається помітне зменшення (в інтервалі температур 850–1000⁰С приблизно на порядок) концентрації кластерів.

**Радіуси, концентрації кластерів і дислокаційних петель,
статичний фактор Дебая–Валлера – для кожного з відпалів,
а також відношення концентрації дислокаційних петель до концентрації кластерів**

T, °C	$R_k, \text{см} \cdot 10^5$		$R_d, \text{см} \cdot 10^5$		$c_K, \text{см}^{-3} \cdot 10^{-10}$		$c_D, \text{см}^{-3} \cdot 10^{-9}$		L		$\frac{c_D}{c_K}$	
		1150		1150		1150		1150		1150		
650	–	–	–	–	–	–	–	–	0.01	0.04	–	
700	–	–	–	–	–	–	–	–	0.02	0.10	–	
750	–	–	–	–	–	–	–	–	0.02	0.20	–	
800	0.21	0.82	0.12	1.61	28	13.2	1.8	3.5	0.09	0.25	0.006	0.026
850	0.61	0.95	1.21	1.96	24	11.1	2.1	3.7	0.23	0.37	0.008	0.033
900	1.18	1.13	1.89	2.31	13.2	5.3	3.1	4.4	0.18	0.31	0.023	0.083
950	3.31	2.21	2.3	3.36	1.6	2.15	2.4	1.7	0.20	0.33	0.15	0.079
1000	4.3	5.24	4.3	7.16	0.6	1.1	3.7	1.09	0.28	0.38	0.617	0.099

3. Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів ґрунтується на такому: 1) термодонори II, які генеруються в області температур 650 °С і вищих, є парамагнітними центрами; 2) в області температур 900 °С і вище спостерігається генерація дислокацій і пов'язаних з ними акцепторних центрів, поява яких приводить до компенсації термодонорів.

Зауважимо, що питання про фізичну природу термодонорів залишаються відкритими [7]. Зважаючи на одержані дані, нам здавалося доцільним висловити своє бачення цієї проблеми. Якщо вважати найдостовірнішими моделі ТД-II, описані в роботах останнього періоду [8], то ці центри мають прямий зв'язок з великими Si_xO_y кластерами (до декількох сотень атомів кисню) [9]. На поверхні розділення таких кластерів з кремнієвою матрицею утворюються, за аналогією з МОН структурою [10, 11], донорні центри, що зумовлені виникненням n⁺ області поблизу поверхні кисневого преципітата [12]. Можливо, їх фізична природа тісно пов'язана зі спотворенням кристалічної ґратки поблизу кисневмісного преципітата, зумовленим різницею молекулярних об'ємів Si_xO_y і Si і виникненням завдяки цьому флуктуацій кристалічного потенціалу, на яких можуть локалізуватися електрони [7]. Так чи інакше, але для виникнення ТД-II потрібно мати великі кисневмісні кластери. Як випливає із [2], такими кисневмісними кластерами в цій температурній області (до 900 °С) можуть бути лише пластинчасті та октаедричні преципітати.

Можна припустити, що саме ці преципітати (завдяки їх субмікронним розмірам) ми переважно й спостерігаємо рентгенографічно. Якщо вважати всі преципітати октаедричними (сфероїдними), то їх загальний об'єм у кристалі зі збільшенням температури первинного відпалу від 850 до 1000 °С зростає удвічі (приблизно від 3·10⁻⁴ до 6,2·10⁻⁴ см³), а при повторному відпалі зразків при 1150 °С ще вдвічі. Звертаємо увагу на те, що, якщо наведені оцінки вважати наближеними, то і

тоді для заповнення їх об'єму наявного в кристалі кисню ($1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) явно не вистачає. Отже, потрібно відзначити, що частина утворених при відпалі преципітатів некісневого походження.

Відомо, що завдяки відзначеній різниці молекулярних об'ємів окису кремнію і кремнієвої матриці, – утворення преципітатів супроводжується значними напруженнями біля поверхні преципітату. Ці напруження спричиняють емісію міжвузлових атомів кремнію з преципітату в матрицю.

Отже, в міру зростання розмірів преципітатів з'являється перенасичення кремнієвої матриці (біля преципітатів) власними міжвузловими атомами. Останнє, як вже зазначалося, призводить до виникнення дислокаційних петель міжвузлового типу та кластерування міжвузлових атомів кремнію у вигляді аморфних преципітатів. І те й інше спостерігалось безпосередньо електронно-мікроскопічно [2]. Цікаво, що, зважаючи на вищесказане, дислокаційні петлі повинні утворюватися лише у разі пересичення матриці атомами кремнію, тобто після досягнення достатньої температури термообробки та відповідної її тривалості.

Відповідно до одержаних нами дифрактометричних даних, відношення концентрацій дислокаційних петель до концентрації кластерів у зразках, що пройшли попередній відпал, різко зростає із підвищенням температури відпалу після 900–950 °С. Повторний високотемпературний відпал зразків додатково збільшує густину дислокаційних петель, але значних змін c_D/c_K залежно від температури попереднього відпалу зразків уже не спостерігається. Відомо, що виникнення дислокацій супроводжується утворенням на них обірваних електронних зв'язків, які можуть спарюватися, тобто мають акцепторний характер [13]. Зауважимо, що виникнення термоакцепторів паралельно з утворенням ТД-II неодноразово спостерігалось в кристалах кремнію [14, 15].

Отже, можна припустити, що нейтралізація ТД-II під час відпалу зразків при температурах, вищих за 900 °С, безпосередньо пов'язана з виникненням дислокацій в околі кисневих преципітатів і спарюванням їх обірваних електронних зв'язків за рахунок ТД-II.

Аналіз генерації ТД-II і термоакцепторів під час ВТО в інтервалі температур 650–1100 °С і повторної ВТО–1150 °С повністю підтверджується результатами, які одержані нами під час дослідження цих кристалів.

З даних рентгеноструктурного аналізу випливає, що при температурах відпалу 600–900 °С утворюються макрокластери, на межі яких з матрицею Si генеруються ТД-II. Оскільки ТД-II є парамагнітними центрами, то це повністю пояснює залежність МС від температури ВТО в інтервалі 650–900 °С (рис. 1).

Після ВТО-900 починають інтенсивно утворюватися дислокаційні петлі (за описаними вище механізмами), про що свідчить зростання відношення c_D/c_K , встановлене на основі структурного аналізу. Враховуючи, що на дислокаціях наявні обірвані зв'язки, які можуть спарюватися, зростання густини дислокацій приводить до нейтралізації термодонорів. Тому, у разі підвищення температури термообробки починаючи з 900 °С відбувається компенсація донорних центрів акцепторами, що, своєю чергою, призводить до різкого зменшення парамагнетизму.

Саме конкуренцією цих чинників – генерацією ТД-II і утворенням дислокаційних петель – можна пояснити вплив повторної ВТО-1150 °С. У зразках, що пройшли ВТО до 900 °С, – вона додатково збільшує густину дислокаційних петель і відповідно приводить до різкого зменшення парамагнетизму. У зразках, що пройшли термообробку при $T_{ВТО} > 900$ °С значних змін у відношенні c_D/c_K не спостерігається, відповідно зменшується вплив ВТО-1150 у цих зразках на магнітну сприйнятливості (рис. 1).

Із літературних даних [1] випливає, що термообробка при 600–1200 °С приводить до генерації пластинчастих преципітатів. Встановлено, що ці преципітати зберігають свою форму, якщо вони починають генерувати дислокаційні петлі, в іншому разі вони змінюють форму на октаедричну [16, 17]. Це підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями [2]. На основі наших досліджень можна зробити висновок, що в температурному діапазоні 650–850 °С пластинчасті преципітати змінюють свою форму на октаедричну. В діапазоні температур 900–1100 пластинчасті преципітати зберігають свою форму, оскільки починаючи саме з 900 °С вони починають генерувати дислокаційні петлі, що підтвердили наші вимірювання відношення c_D/c_K . Звідси випливає, що ТД-II пов'язані саме із пластинчастими преципітатами.

4. Висновки

1. За допомогою, даних одержаних на основі вимірювання магнітної сприйнятливості, встановлено температурні інтервали зростання та зменшення концентрації парамагнітних центрів.

2. Рентгеноструктурні дослідження дали змогу встановити, що виявлені зміни магнітної сприйнятливості пов'язані з генерацією кисневмісних кластерів та дислокаційних петель.

3. Є підстави вважати, що ТД-II виникають на поверхні пластинчастих преципітатів за механізмом, аналогічним до утворення донорних центрів у МОН-структурах. Руйнування ТД-II може бути спричинене як появою дислокаційних акцепторних центрів і їх компенсацією термодонорів, так і зміною форми преципітату від пластинчатого до октаедричного.

4. Встановлено, що поряд із кисневмісними утворюються також кластери, що мають структуру аморфного кремнію. Останнє підтверджується електронно-мікроскопічними спостереженнями.

1. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния // К., 1997.

2. Bender H. Investigation of the Oxygen-Related Lattice Defects in Czochralski Silicon by Means of Electron Microscopy Techniques // Phys. Stat. Sol. (a). –1984. – Vol. 86, № 1. – P. 245–261.

3. Цмоць В. М., Войтусик М. Ю., Мельник В. М., Штым В. С. Устройство для измерения магнитной восприимчивости слабомагнитных материалов // А/с. № 1383240. Бюллетень изобретений и открытий. – 1988, № 11. – С. 185.

4. Suezawa M., Sumino K., Iwaizumi M. Electron Spin Resonance Study of Oxygen Donors in Silicon Crystals // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54, №11. – P. 6594–6600.

5. Baranskii P.I., Babich V.M., Baran N.P., Dotsenko Yu. P., Kovalchuk V.B., Sherschel V.A. Investigation of Formation Conditions of Thermal Donors-I and -II in oxygen-Containing n-Type Silicon within the Temperature Range 400 to 800 0C // Phys. Stat. Sol. (a). – 1983. – V. 78, №2. – P. 733–739.

6. Новиков Н.Н., Пацай Б.Д. Рентгеновские исследования параметров примесно-структурных комплексов прошедших термообработки в кристаллах кремния // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т.25, № 2.– С.257–268.

7. Bourett A. Oxygen Aggregation in Silicon // In: Proceedings of 13-th International Conference on Defects in Semiconductors, edited by L. C. Kimerling and J. M. Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985) – P.129–146.

8. Babich V.M., Baran N.P., Bugai A. A., Konchits A.A., Kovalchuk V.B., Maksimenko V.M., Shanina B.D. Electrical and Paramagnetic Properties of Thermodonors-II in Silicon. Discussion of a Model // Phys. Stat. Sol. (a). –1988. – Vol. 109, № 2. – P. 537–547.

9. Cazcarra V., Zunino P. Influence of Oxygen on Silicon Resistivity // J. Appl. Phys.–1980. – Vol.51, №8. – P. 4206–4211.

10. Ohsawa A., Honda K., Shibatomi S., Ohkawa S. Microdefects Distribution in Czochralski-Grown Silicon Crystals // Appl. Phys. Lett –1981. –Vol. 38, №10. – P. 787–788.

11. Holzlein K., Pensl G., Schulz M. Trap Spectrum of the "New Oxygen Donor" Silicon // Appl. Phys. A. – 1984. – Vol. 34, № 3. – P. 155–161.

12. Henry A., Pautrat J.L., Saminadayar K. The New Donors in Silicon: The Effect of the inversion Layers Surrounding Precipitates // In: Proceedings of 14-th international Conference on Defects in Semiconductors, edited by H.J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986). – P.–985–989.

13. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках: Пер. с англ. – М., 1974.

14. Bergholz W., Schroter W. Oxygen Related Defects, Especially Thermal Donors in Silicon // In: Proceedings of 7-th international School "Defects in Crystals", edited by E. Mizera (World Scientific, Szczyrk, Poland, 1985). – P. 196–207.

15. Igras E. Generacja termoakceptorow w krzemie i wpływ naprezen mechanicznych na szybkość tey generacji // Biuletyn WAT im. J. Dabrowskieco. – 1985. – Vol. 34, № 3. – P. 51–62.

16. Schmalz K., Gaworzewski P., Kirscht F.-G. Deep Levels in Czochralski Si due to Heat Treatment at 600 to 900°C // Phys. Stat. Sol. (a). –1984. – Vol. 81, № 2. – P. K165-K169.

17. Borghesi A., Pivac B., Sassella A. and Stella A. Oxygen precipitation in Silicon Applied Physics Reviews, 77 (9), 1995. – P. 4169–4244.